

**DAS VERHALTEN DES STICKSTOFFS
AUF UNTERSCHIEDLICH VORBEHANDELTEM EISEN
IM TEMPERATURBEREICH ZWISCHEN 273 K
UND 933 K IN EINER UHV - APPARATUR**

von

Gerhard Steidl

aus

Schömlitz

1979 № 137



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**DAS VERHALTEN DES STICKSTOFFS
AUF UNTERSCHIEDLICH VORBEHANDELTEM EISEN
IM TEMPERATURBEREICH ZWISCHEN 273 K
UND 933 K IN EINER UHV - APPARATUR**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Gerhard Steidl

aus

Schömitz

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.2.1979

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. J. Heidberg



Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit zwischen Juni 1976 und November 1978
im Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität
Erlangen - Nürnberg unter der Leitung
von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für
die Anregung zu diesem Thema, für die
Bereitstellung des Arbeitsplatzes und
für die Weitergabe seiner Erfahrungen
bei der Diskussion der Ergebnisse.
Den Mitarbeitern des Instituts gebührt
mein Dank für viele zu neuen Ideen
anregenden Gespräche.

I N H A L T

	Seite
<u>1. EINLEITUNG</u>	4
 <u>2. VERSUCHSANORDNUNG</u>	 5
2.1. Die Ultrahochvakuum-Apparatur	5
2.2. Die Meßzellen	9
2.2.1. Die Meßzelle für Eisen- und Natriumfilme	9
2.2.2. Die Meßzelle für Eisenfolien	12
2.3. Die Natriumquelle	12
2.4. Messung von Änderungen des Elektronen- austrittspotentials mit der Diodenmethode	15
2.5. Temperaturmessung	18
2.6. Gesamtdruckmessung	18
2.7. Das Quadrupol-Massenspektrometer zur Partialdruckmessung	18
 <u>3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</u>	 19
3.1. Herstellung des Ultrahochvakuaums	19
3.2. Darstellung von Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff	20
3.3. Aufdampfen der Filme	21
3.3.1. Eisenfilme	21
3.3.2. Natriumfilme	22
3.4. Alkalisierung von Eisenfilmen	23
3.5. Gasbelegungen	23
3.6. Thermische Desorption	24
3.7. Massenspektrometrische Analyse	25
3.8. Messungen an einer Eisenfolie	25

<u>4.</u>	<u>DIE AUSWERTUNG DER MESSUNGEN</u>	27
4.1.	Berechnung der Zahl adsorbierter Teilchen	27
4.2.	Bestimmung der Ordnung der Stickstoffadsorption	34
4.3.	Berechnung von Aktivierungsenergien	35
4.4.	Berechnung von Haftkoeffizienten	38
4.5.	Berechnung des Stickstoffisotopenaustausches	39
4.6.	Auswertung von Massenspektren	45
4.7.	Bestimmung der Filmdicke	45
<u>5.</u>	<u>VORVERSUCHE</u>	47
5.1.	Massenspektren beim Erhitzen von Duranglas	47
5.2.	Prüfung der Konstanz des Drucks in der Zelle	48
5.3.	Massenspektrometrische Analyse der Gasphase während des Aufdampfens von Eisenfilmen	50
5.4.	Desorption von frisch hergestellten Eisenfilmen	53
5.5.	Vorversuche zum Stickstoffisotopenaustausch	53
5.6.	Massenspektren des verwendeten Wasserstoffs, Stickstoffs, Kohlenmonoxids und Sauerstoffs	57
<u>6.</u>	<u>MESSUNGEN MIT EISEN- UND NATRIUMFILMEN</u>	61
<u>6.1.</u>	<u>Meßergebnisse bei Eisenfilmen</u>	61
6.1.1.	Adsorption von Stickstoff	61
6.1.2.	Stickstoffisotopenaustausch	70
6.1.3.	Desorptionen	73
6.1.4.	Diskussion der Ergebnisse	80
<u>6.2.</u>	<u>Meßergebnisse bei Natriumfilmen</u>	91
6.2.1.	Adsorption von Stickstoff	93
6.2.2.	Stickstoffisotopenaustausch	95
6.2.3.	Desorptionen	101
6.2.4.	Diskussion der Ergebnisse	105

<u>6.3. Meßergebnisse bei einem Eisenfilm</u>	
<u>mit präadsorbiertem Natrium</u>	109
6.3.1. Adsorption von Stickstoff	111
6.3.2. Stickstoffisotopenaustausch	113
6.3.3. Desorptionen	114
6.3.4. Diskussion der Ergebnisse	116
<u>6.4. Meßergebnisse bei einem Eisenfilm</u>	
<u>mit präadsorbiertem Wasserstoff</u>	118
6.4.1. Adsorption von Stickstoff	118
6.4.2. Stickstoffisotopenaustausch	120
6.4.3. Desorptionen	120
6.4.4. Diskussion der Ergebnisse	122
<u>6.5. Meßergebnisse bei Eisenfilmen mit prä-</u>	
<u>adsorbiertem Natrium und Wasserstoff</u>	124
6.5.1. Adsorption von Stickstoff	124
6.5.2. Stickstoffisotopenaustausch	125
6.5.3. Desorptionen	126
6.5.4. Diskussion der Ergebnisse	127
<u>7. MESSUNGEN AN EINER EISENFOLIE</u>	132
7.1. Adsorptionsmessungen	132
7.2. Stickstoffisotopenaustausch	138
7.3. Desorptionsmessungen	141
7.4. Diskussion der Ergebnisse	147
<u>8. ZUSAMMENFASSUNG</u>	149
<u>9. LITERATURVERZEICHNIS</u>	153

1. EINLEITUNG

Die Synthese des Ammoniaks gehört zu den am intensivsten studierten Reaktionen in der heterogenen Katalyse. Die große Bedeutung des Ammoniaks als Grundstoff für die chemische Industrie und deren Absatzmärkte, wobei in diesem Falle die Bereiche Landwirtschaft und Ernährung hervorzuheben sind, rechtfertigt die Untersuchung dieser Synthese und der Katalysatoren mit den jeweils besten zur Verfügung stehenden Methoden. Hinzu kommt die seit den Tagen von Haber und Bosch praktisch unverändert ablaufende Synthese auf Eisenkatalysatoren. Die Ausbeute hängt bei dieser Reaktion außer von thermodynamischen Parametern entscheidend von der Fähigkeit des Katalysators ab, die Reaktionsgeschwindigkeit bei möglichst niedriger Temperatur maximal zu steigern. In dieser Hinsicht sind bis heute keine Verbesserungen gelungen, die auch wirtschaftlich sind. Die Ursache liegt zum Teil im ungenügend aufgeklärten Reaktionsmechanismus. Ein gezieltes Eingreifen in die Synthese mit der Absicht, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, ist nur möglich, wenn der Mechanismus vollständig bekannt und begründet ist. Mit dieser Problematik befassen sich sehr viele Arbeiten, von denen jede einzelne wie ein Mosaiksteinchen ihren Beitrag zum Gesamtbild vom Geschehen auf der Katalysatoroberfläche liefert.

In diesem Sinne ist auch die vorliegende Dissertation zu verstehen. Es geht darum, unter den Bedingungen, die eine Ultrahochvakuum-Apparatur aus Duranglas zuläßt, das Verhalten des Stickstoffs oberhalb von 273 K auf reinem Eisen zu studieren und orientierende Messungen über den Einfluß von Alkalimetall und Wasserstoff auf das Adsorptionsverhalten des Stickstoffs durchzuführen. Als Alkalikomponente wird Natrium eingesetzt, das auch in reiner Form, genauso wie Eisen, nach Aufdampfen als Film zur Messung kommt. Die Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit volumetrischen und massenspektroskopischen Adsorptions- und Desorptionsmessungen bei konstantem Volumen, sowie Stickstoffisotopenaustauschmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Daraus sollten Rückschlüsse zu ziehen sein auf die an der Katalysatoroberfläche vorhandenen Stickstoffspezies einerseits, und auf Reaktionsprodukte von Stickstoff und Wasserstoff andererseits. Da die Hydrierung des Stickstoffs vom Druck abhängt, besteht bei der Verwendung einer UHV-Apparatur die Chance, N-H-Zwischenprodukte nachzuweisen, wenn zu deren Bildung die angewandten Drucke (bis zu 294 Pa) ausreichen, und somit die Primärschritte der Ammoniaksynthese zu untersuchen.

2. VERSUCHSANORDNUNG

Für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Gasen und Metallfilmen haben sich Ultrahochvakuum-Apparaturen vielfach bewährt. Sie ermöglichen die Erzeugung eines Vakuums von weniger als $6 \cdot 10^{-8}$ Pa, was eine verschwindend geringe Kontamination von frisch hergestellten Filmen durch das Restgas zur Folge hat. Das wird deutlich, wenn man bedenkt, daß nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, oder Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur unter einem Druck von $3,5 \cdot 10^{-4}$ Pa in 1 sec. eine Monoschichtbelegung erzeugen würden, wenn jeder Stoß zur Adsorption führte.

2.1. Die Ultrahochvakuum-Apparatur

In Abb. 1 ist die verwendete UHV-Apparatur schematisch dargestellt. Sie ist in Ganzglasbauweise ausgeführt und besteht aus Duranglas der Zusammensetzung /1/

80.5%	SiO ₂
12.8%	B ₂ O ₃
2.3%	Al ₂ O ₃
3.7%	Na ₂ O
0.6%	K ₂ O

Die ausheizbare Apparatur setzt sich aus einem Vorvakuumteil, einem Gasentwicklungs- und Gasdosierteil, sowie einem Meß- und Analysenteil zusammen. Die einzelnen Abschnitte, sowie die Vorratskolben und Gaspipetten sind durch Quecksilberstandventile, Glas-Kugelschliffventile, oder Quecksilberglockenventile voneinander abtrennbar. Im Vorvakuumteil befinden sich Durchgangshähne, die mit Siliconfett von extrem niedrigem Dampfdruck abgedichtet sind. Die Quecksilberdiffusionspumpe P1 verhindert eine Rückdiffusion von Verunreinigungen aus dem Vorvakuumteil in die nachgeordneten Abschnitte. Mit ihr läßt sich der Vorvakuumkolben VV ($V = 4$ l) bei geschlossenem Hahn H1, geöffneten Hähnen H2, H3, H6, geöffnetem Ventil VG1, und eingeschalteter Ölrotationspumpe VP bis auf ca. 10^{-1} Pa evakuieren. Im Normalbetrieb fördert die Pumpe P1 bei geschlossenen Hähnen H2, H3, H6, und geöffnetem Hahn H1, sowie geschlossenem Ventil VG1 und abgeschalteter Pumpe VP in den Kolben VV.

Die Ölrotationspumpe läßt sich über den Hahn H4 belüften. Zur manometrischen Bedienung der Standventile V1-V12 ist am Hahndreieck ein Glasrechen HR ange-
setzt, dessen Ausgänge zu den mit Quecksilber gefüllten Vorratsgefäßen der

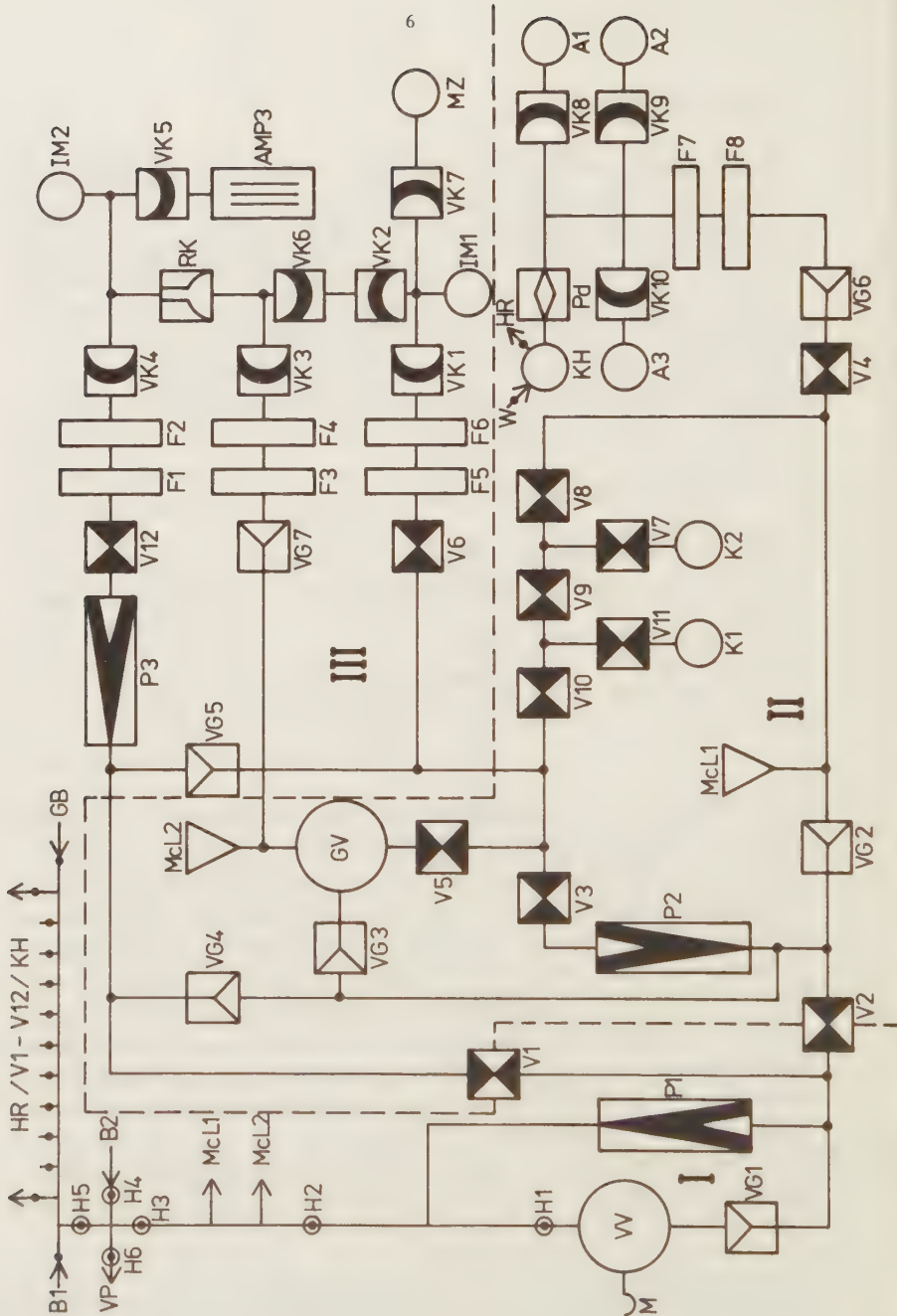


Abb. 1: Schematische Darstellung der UHV-Apparatur.

Zeichenerklärung für die schematische Darstellung der Ultrahochvakuum-

Apparatur

I	Vorvakuumkreis
II	Gasentwicklungs- und Gasdosierteil
III	Meß- und Analysenteil
Al, A2	Ampullen mit Natriumazid
A3	Ampulle mit Bariumperoxid
IM1, IM2	Ionisationsmanometerröhren
GV	Gasvorratskolben
AMP 3	Atlas - Quadrupol - Massenspektrometer
K	Vorratskolben für die Arbeitsgase
KH	Vorratskolben für Wasserstoff im Gasentwicklungsteil
W	Anschlußstutzen für Wasserstoffflasche
M	Quecksilbermanometer
McL	McLeod - Manometer
MZ	Meßzelle
P1-P3	dreistufige Quecksilberdiffusionspumpen
Pd	indirekt elektrisch heizbares Palladiumröhrchen
F	Kühlfallen
RK	Kugelschliff mit Druckreduzierkapillare
V1-V12	manometrische Quecksilberverschlüsse
VG	wassergekühlter Quecksilberglockenverschluß
VK	polierter Kugelschliffverschluß
VP	Ölrotationsvorpumpe
VV	Vorvakuumkolben
H1-H6	Durchgangshähne
B1, B2	Belüftungshähne
GB	Gummiball-Ventil
HR	Hahnrechen mit Durchgangshähnen zu den Quecksilber-Vorratsgefäßen der Standventile

Standventile führen. Bei belüftetem Hahnrechen und evakuierter Apparatur steht das Quecksilber in einer dem äußeren Luftdruck entsprechenden Höhe in den Rohren, welche die Vorratskolben mit den Ventilverschlüssen verbinden. In den Rechen drückt man mittels des Gummiballs GB Luft, die das Quecksilber bis zum Verschuß des Ventils hochschiebt. Gleichfalls über das Hahndreieck sind die McLeod-Manometer, die Standventile, sowie der Vorratskolben KH zu evakuieren. Der Hahn H4 dient zum Belüften der Apparatur mit nachgereinigtem Stickstoff.

Aus dem Gasentwicklungsteil gelangen Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff über die in flüssige Luft eingetauchten Kühlfallen F7 und F8, die Verunreinigungen wie Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zurückhalten sollen, und die Ventile VG6 und V4 in den Gasdosierteil. Stickstoff gewinnt man durch Zersetzen von Natriumazid in den mit elektrischen Öfen beheizten und durch VK8 bzw. VK9 abtrennbaren Ampullen A1 und A2, den Sauerstoff analog aus Bariumperoxid in der über VK10 angeschlossenen Ampulle A3 aus Quarzglas. Das Palladiumröhrchen Pd ist von einer Heizspirale umgeben und wird für Wasserstoff bei höheren Temperaturen durchlässig. Auf diese Weise schleust man Wasserstoff aus dem Vorratsbehälter KH in die Apparatur ein. In den Vorratskolben K1 ($V=2258 \text{ cm}^3$) und K2 ($V=2271 \text{ cm}^3$) kann man mittels des McLeod-Manometers McL1 und über VG₂ und V₂ mit der Pumpe P1 Drucke zwischen 10^{-4} Pa und 300 Pa einstellen. Die Volumina zwischen den Ventilen V7, V8, V9 (23 cm^3), bzw. V9, V10, V11 (31 cm^3) dienen als Gaspipetten. Sie ermöglichen es, aus den Kolben K1 und K2 definierte Gasmengen zu entnehmen und in den Meßteil zu dosieren.

Der Meß- und Analysenteil ist durch die Kühlfallen F1 bis F6 vor eindiffundierenden Verunreinigungen und Quecksilberdämpfen geschützt. Die Kugelschliffventile VK1, VK3, VK4 verhindern beim Ausheizen der genannten Kühlfallen, daß die zuvor ausgefrorenen Verunreinigungen sich wieder im Meßteil ausbreiten.

In der Meßzelle MZ erfolgt die Herstellung von Metallfilmen. Außerdem sind darin diverse Einrichtungen zur Widerstands- und Oberflächenpotentialmessung untergebracht. Die nach einer Gasbelegung über dem Film befindliche Gasphase analysiert man im Quadrupol-Massenspektrometer AMP3. Dieses ist ebenso wie der Dosier- und Meßteil zum Zwecke der Reinigung ausheizbar gebaut.

Die Ionisationsmanometer IM1 und IM2 vom Typ Bayard-Alpert dienen zur

Druckmessung über der Zelle bzw. vor dem Massenfilter. Sie überstreichen einen Druckbereich von $1,33 \cdot 10^{-8}$ Pa bis $1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa. Gase, die aus der Zelle stammen und beispielsweise vom Film desorbiert sind, kann man über die Diffusionspumpen P2 oder P3 in den Vorratskolben GV befördern und dort ihre Menge mit dem McLeod-Manometer McL2 bestimmen, sofern diese groß genug ist, um in den Meßbereich dieses Manometers zu fallen.

Die wichtigsten Arbeitsgänge vor und während einer Messung mit diesem UHV-Pumpstand seien kurz zusammengefaßt:

1. Reinigung der Glas- und Metallteile durch Ausheizen und Auspumpen.
2. Erzeugen der Gase Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.
3. Herstellung von Metallfilmen.
4. Quantitative Gasbelegungen der Filme bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.
5. Durchführung von thermischen Desorptionen zur Untersuchung der am Film adsorbierten Spezies.
6. Analyse der Gasphase mit dem Massenfilter.

2.2. Die Meßzellen

2.2.1. Die Meßzelle für Eisen- und Natriumfilme

Die aus einem umgebauten 1 l-Glaskolben bestehende Meßzelle ist in Abb. 2 dargestellt. Sie besitzt die folgenden Funktionen:

1. Evakuierung über den Ansatz zur Apparatur.
2. Reinigung des Eisendrahts durch Ausglühen im Vakuum. Der Draht ist in Platinösen eingehängt, die an Wolframstäben von 1 mm Ø angepunktet sind. Diese tragen eine Beschichtung aus Wolfram-Einschmelz-Glas. Der Hersteller des spektralreinen Eisendrahts ist die Firma Johnson, Matthey & Co., England.
3. Kondensation von Eisenfilmen auf der inneren Oberfläche des Kolbens von etwa 515 cm².
4. Kondensation von Natrium aus der Natriumquelle, die von oben in die Zelle hineinragt (nähere Beschreibung in Kap. 2.3.). Für diesen Vorgang ist eine Glühkathode erforderlich. Sie ist im Abstand von etwa 8 mm von der Zelleninnenwand an zwei Wolframstäben angepunktet.
5. Dieselbe Kathode ist auch Bestandteil der Anordnung für die Messung von Änderungen des Austrittspotentials. In diesem Falle dienen die Platinfolien mit dem dazwischen liegenden Film als Anode.
6. Messung des Widerstandes der Filme über zwei Kontakte aus ringförmigen Platinfolien (Durchmesser 16 mm außen, 10 mm innen, Stärke 0,05 mm),

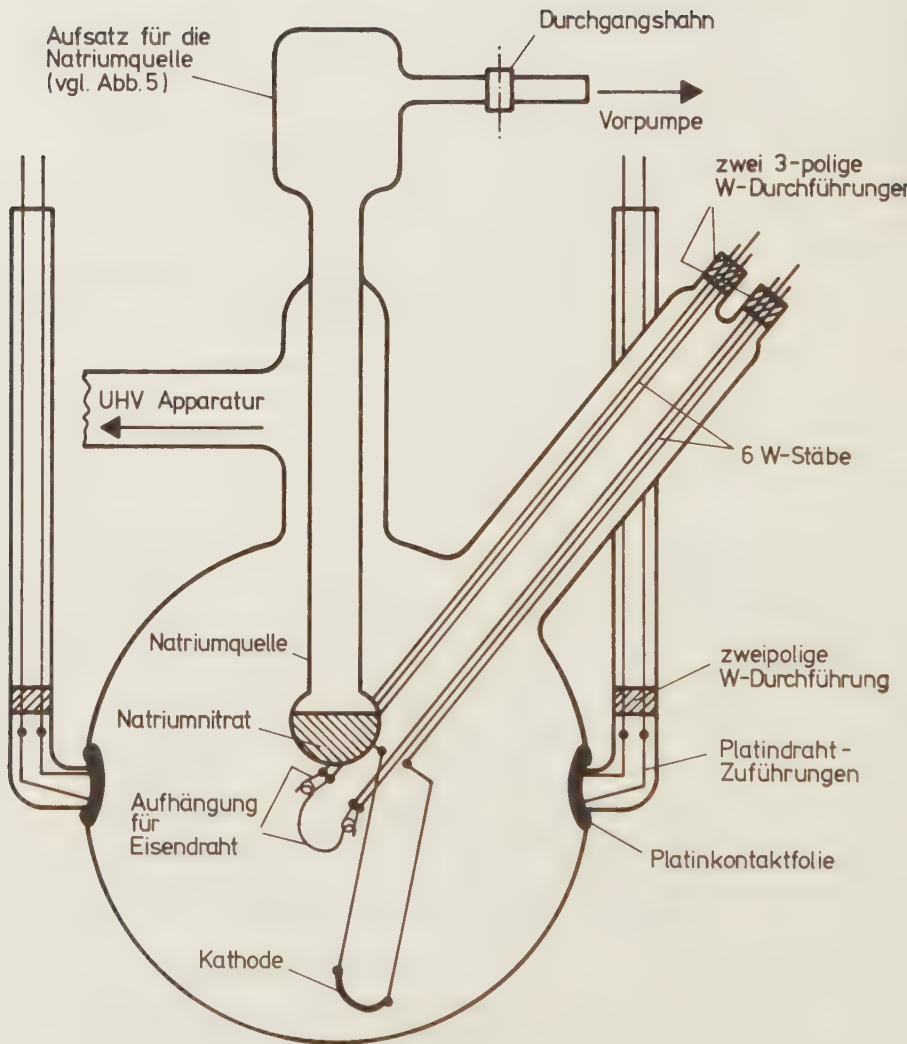


Abb. 2: Die Meßzelle für Eisen- und Natriumfilme

2.2.2. Die Meßzelle für Eisenfolien

Da die Meßtemperatur in der Zelle für Eisenfilme auf etwa 680 K begrenzt ist, wurden Messungen an einer Eisenfolie durchgeführt, die sich mittels eines Glühenders bis auf 933 K erhitzen läßt. Die aus einem langgezogenen 1 l-Rundkolben angefertigte Zelle ist in Abb. 4 gezeichnet. An drei zweipoligen Durchführungen aus Wolframstäben sind Thermoelement-Paare aus 1 mm Eisen/Konstantan-Drähten angepunktet. Sie halten die Folie, die aus einem 0,075 mm starken Eisenblech vom Format 52x5 cm bei 520 cm² Oberfläche besteht. Die Folie ist 28mal fächerartig gefaltet und in Zylindersymmetrie aufgehängt, wobei die Thermoelemente in unterschiedlicher Höhe angebracht sind. Die Symmetrie der Anordnung ist wichtig zum Erzielen einer gleichmäßigen Temperaturverteilung. Zu dieser Methode gehören ferner ein Glühender zum Heizen der Folie, sowie ein 2 l-Becherglas mit Schlauchanschlüssen für die Kühlung der Zelle mit fließendem Wasser. Die Senderspule besteht aus einem 5,5 m langen Kupferrohr (6x1 mm), das in 10 Windungen von 17 cm Durchmesser und 14 cm Höhe um die Zelle und das Becherglas herum angeordnet ist. Ein abgeschirmtes Hochfrequenzkabel führt von der ebenfalls wassergekühlten Spule zum Generator. Die Zelle und die Spule befinden sich in einem geerdeten Faradayschen Käfig.

Der Hersteller des Hochfrequenz-Senders ist die Firma Schmidt u. Co in Reichenbach/Fils. Der Sender liefert 1kW Hochfrequenz-Leistung im Frequenzbereich von 0,5 bis 3,0 MHz. Die Eisenfolie wurde von Goodfellow Metals, Cambridge, England, bezogen. Ihr Reinheitsgrad beträgt 99,5%.

2.3. Die Natriumquelle

Die in Abb. 2 angedeutete Natriumquelle ist in Abb. 5 dargestellt. Das in der vorliegenden Arbeit angewandte Prinzip der Erzeugung von metallischem Natrium im UHV beruht auf der Elektrolyse von Duranglas. Das Natriumion ist von allen Metallionen in diesem Glas das am leichtesten bewegliche /56/. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegt es sich in Richtung auf die Kathode. Diese ist in ca. 5 cm Abstand von der Natriumquelle angeordnet (vgl. Abb. 2) und besteht aus einem mit Thoriumoxid beschichtetem Iridiumdraht, der beim Aufdampfen auf Rotglut geheizt wird.

Im Kölbchen der Natriumquelle befindet sich Natriumnitrat, aus dem Natriumionen ins Glas nachgeliefert werden. Dennoch verliert das von diesen Ionen durchwanderte Glas mit steigender Betriebsstundenzahl an mechanischer Festig-

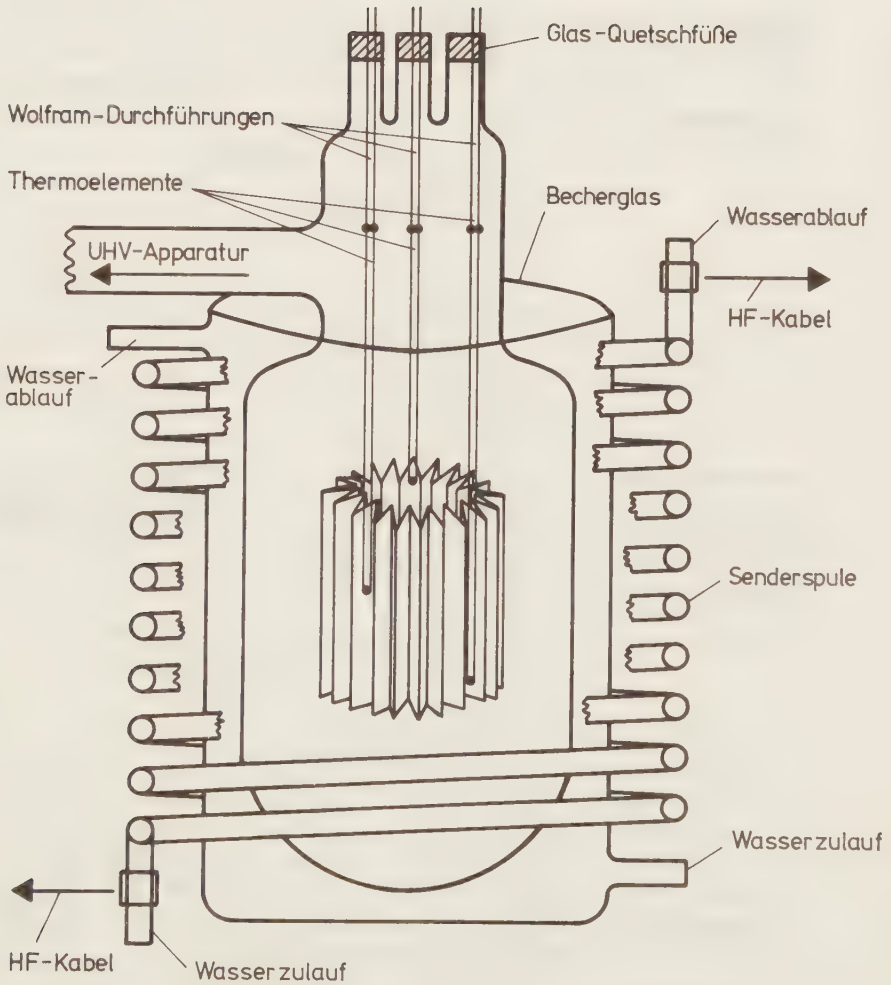


Abb. 4: Die Meßzelle für Eisenfolien

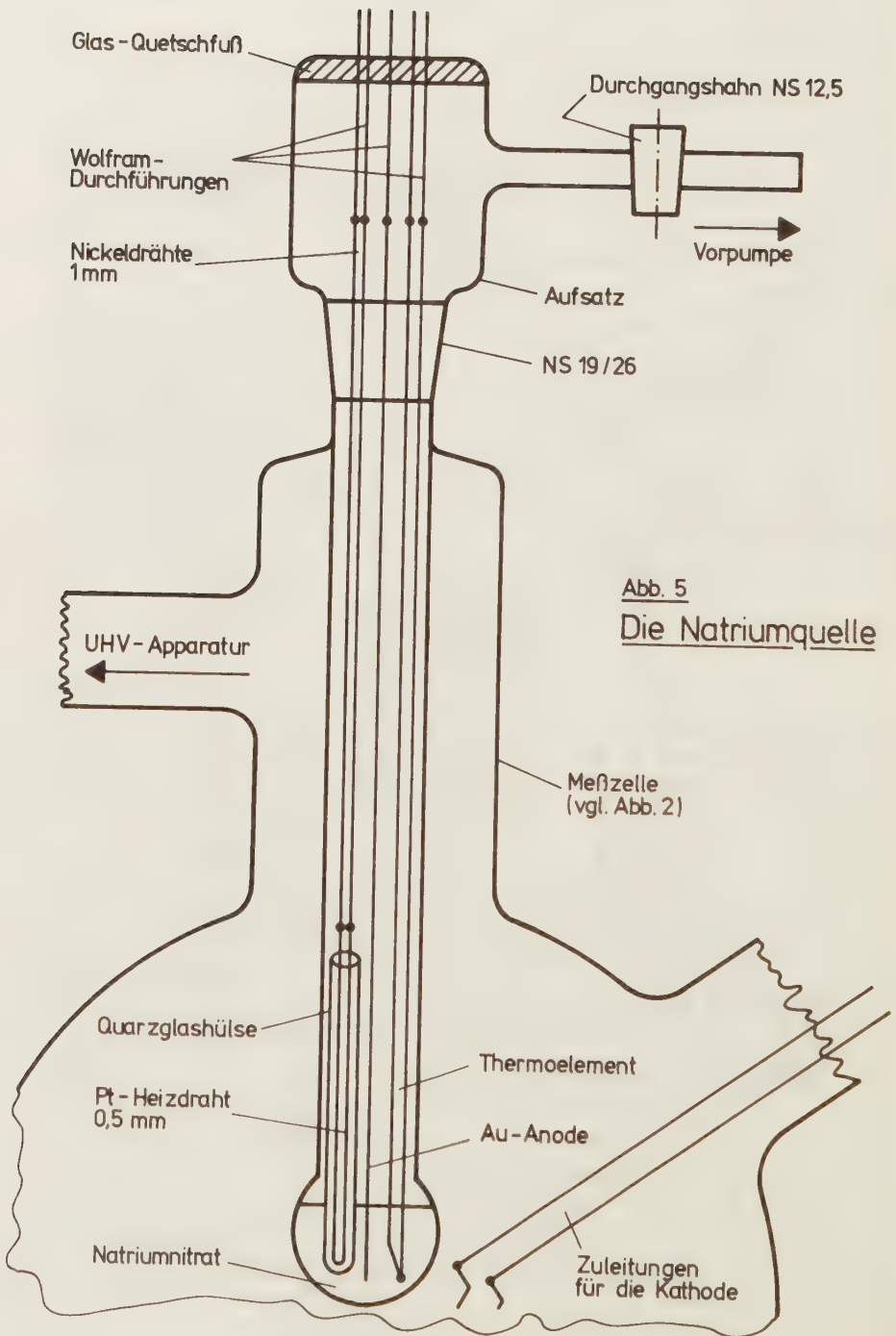


Abb. 5

Die Natriumquelle

keit. Klemperer /2/ gibt an, daß nach Aufdampfen von 10^{21} Natriumatomen (38 mg Natrium) die Lebensdauer des Glases erreicht ist.

Während bei Klemperer der äußere Luftdruck auf der konkaven Fläche der nach oben offenen Natriumquelle lastet, ermöglicht der in Abb. 5 gezeichnete Aufsatz das Anlegen eines Vakuums von ca. 1000 Pa. Damit ist die UHV-Apparatur vor einem Lufteinbruch, hervorgerufen durch eine zerspringende Natriumquelle, geschützt.

Die elektrische Versorgung ist in Abb. 6 skizziert.

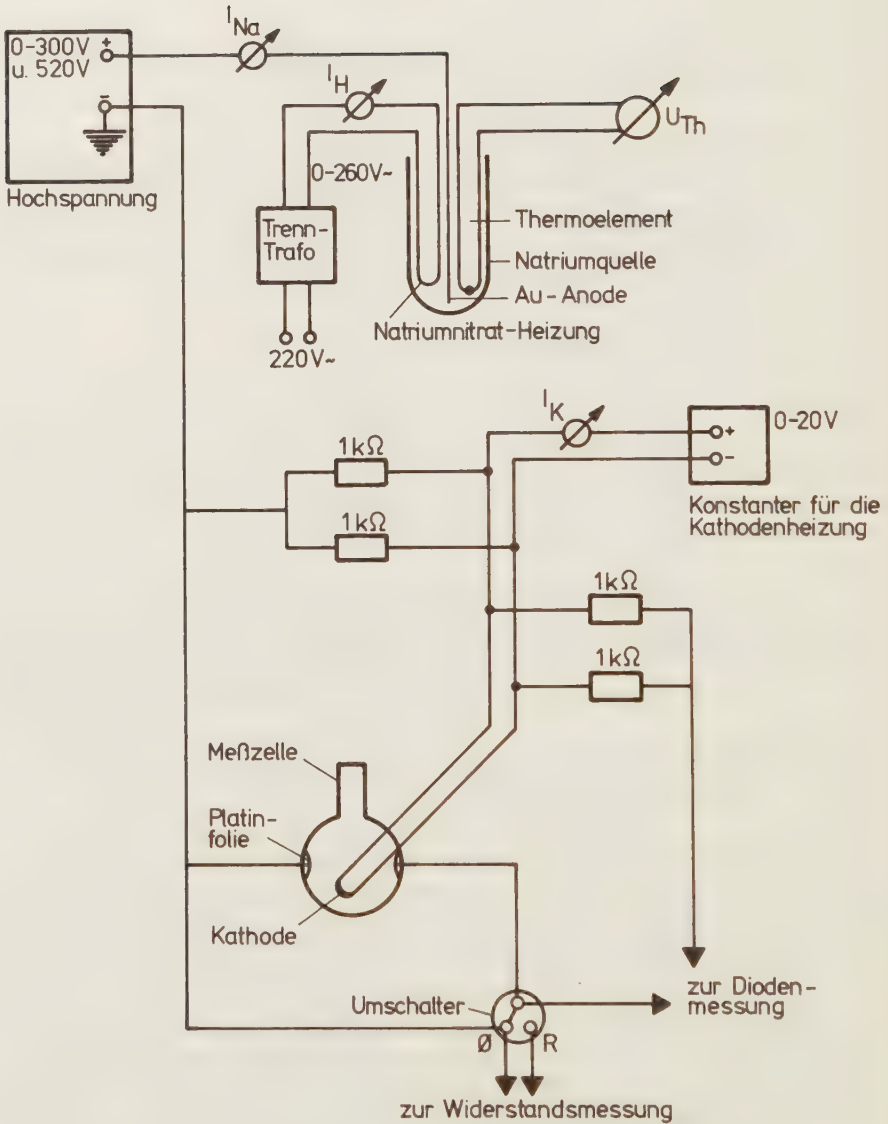
Der Hochspannungs-Netzteil der Fa. Wandel und Goltermann speist die Anode mit +520 V gegenüber der Kathode. Die Platinkontaktfolien können als Hilfskathoden verwendet werden. Der Konstanter für die Kathodenheizung ist durch zwei $1k\Omega$ -Widerstände gegen die Hochspannung geschützt. Das Amperemeter I_{Na} in der Anodenstrecke zeigt den Natriumionenstrom an.

Die Temperatur des Natriumnitrats wird mittels eines Eisen/Konstantan-Thermoelements gemessen, während die Wechselstrom-Widerstandsheizung eines Platindrahts für die Erwärmung des Nitrats sorgt (vgl. Abb. 5). Er ist durch eine Hülse aus Quarzglas vor Kontakt mit der Anode geschützt.

2.4. Messung von Änderungen des Elektronenaustrittspotentials mit der Diodenmethode

Zur Messung der Änderungen des Austrittspotentials wird die Methode der raumladungsbegrenzten Diode angewandt. Übersichten zu Theorie und Praxis dieses Verfahrens geben Tompkins /3/ und Wedler /4/. Die verwendete, bewährte Anordnung (Abb. 7) entspricht im wesentlichen der von Tompkins und Pritchard /5/ angegebenen und gestattet, Strom-Spannungskurven einer raumladungsbegrenzten Diode zu messen, wobei als Anode der Metallfilm, und als Kathode ein mit Thoriumoxid beschichteter Iridiumdraht dienen. Dieser ist dem früher verwendeten Wolfram vorzuziehen, weil er nach Ritter /6/ aufgrund der niedrigeren Kathodentemperatur den Vorzug einer geringeren Pumpwirkung aufweist. Außerdem läßt sich der Sättigungsstrom besser konstant halten.

Bei dieser Meßmethode soll der Druck kleiner als 0,1 Pa sein, da im anderen Falle Stoßionisation eintritt, was zu sehr hohen Anodenströmen führt /4/. Die Austrittspotentialänderungen ergeben sich aus der Horizontalverschiebung der Diodenkennlinien, und zwar bedeutet eine Verschiebung der

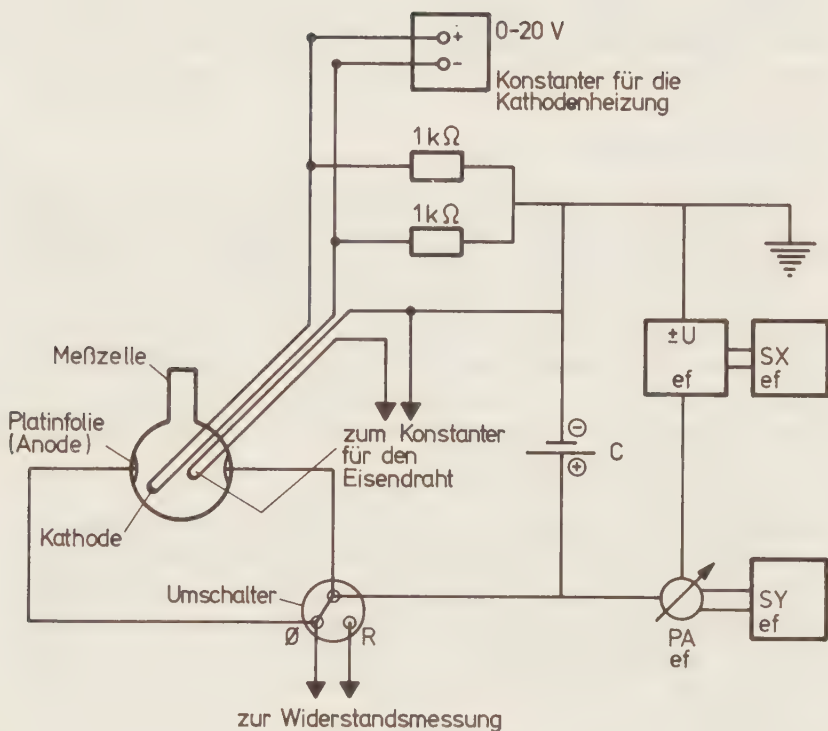


I_{Na} : Natriumionenstrom.

I_H : Heizstrom für Natriumnitrat.

I_K : Heizstrom der Kathode. U_{Th} : Thermospannung Eisen/Konstantan

Abb. 6: Die elektrische Versorgung der Natriumquelle



- ± U: Rampengenerator (Fa. Siemens, Modell 681, ± 10V)
 C: Papierkondensator 1 F
 PA: Picoamperemeter (Fa. Keithley, Type 414 A)
 SY, SX: XY-Schreiber
 ef: erdfrei angeschlossenes Instrument

Abb. 7: Schaltung für die Diodenmessung.

Kennlinie in Richtung der positiven Spannung eine Erhöhung des Austrittspotentials /7/. Im Falle der Adsorption von Natrium auf Eisen ist demnach eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung zu erwarten. Die Austrittspotentiale betragen für Eisen 4,63 eV und für Natrium 2,28 eV /8/.

2.5. Temperaturmessung

Zur Bestimmung der Temperatur der Metallfilme dienten zwei Eisen/Konstantan-Thermoelemente in Reihenschaltung, die außen an der Wandung der Meßzelle in Höhe des Äquators anlagen. Sie sollten zu jedem Zeitpunkt dieselbe Temperatur aufweisen wie der Film auf der Innenseite der Zelle. Da sich blanke Thermoelementdrähte zu schnell erhitzen und somit z.B. falsche Desorptions-temperaturen liefern würden, erhielten sie Hülssen aus Duranglas von derselben Wandstärke wie die Meßzelle /7/. Die Auswertung der Messungen erfolgte unter der Annahme, daß eine Temperaturänderung das umhüllte Thermoelement zum selben Zeitpunkt wie den Film erreicht.

Die Temperatur/Zeit-Funktionen beim Heizen der Zelle wurden auf einem Zweikanal-Schreiber der Fa. Kipp und Zonen vom Typ BD 6, der mit vierfacher Nullpunktunterdrückung ausgestattet ist, festgehalten. Die Reihenschaltung führte dabei zur Registrierung der mittleren Temperatur. Als Bezugspunkt diente die Temperatur von Eiswasser.

2.6. Gesamtdruckmessung

Der Druck über der Zelle wurde im Bereich von $1,33 \cdot 10^{-8}$ Pa bis $1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa mit einem Ionisationsmanometer der Fa. Leybold vom Typ IM 41 gemessen, vor dem Massenfilter mit einem Instrument der Fa. Varian (vgl. Abb. 1, IM 2). Die Pumpwirkung von IM 1 ist u.a. Gegenstand des Kapitels 5.2.

Den Druck von Gasen in den Kolben K1, K2 und GV bestimmt man mittels zweier McLeod-Manometer in einem Meßbereich von 10^{-4} Pa bis 300 Pa.

2.7. Das Quadrupol-Massenspektrometer zur Partialdruckmessung

Die Analyse der Partialdrucke erfolgte mit einem bis 673 K ausheizbaren Quadrupol-Massenfilter der Fa. Atlas MAT, Bremen. Es ist über einen Glas-Metall-Übergang mit der UHV-Apparatur verbunden. Eine Beschreibung des Trennprinzips geben Kohlrausch /9/ und v. Zahn /10, 11/. Der Meßbereich liegt zwischen 10^{-10} Pa und 10^{-2} Pa, der Massenbereich erstreckt sich von

der Massenzahl 1 bis 200, wobei die Auflösung das deutliche Unterscheiden zwischen halben Massenzahlen im unteren Massenbereich erlaubt. Der Massendurchlauf kann sowohl von Hand, als auch automatisch geregelt werden. Letztere Möglichkeit ist besonders bei Teilausschnitten aus dem Massenspektrum vorteilhaft.

An das beigeordnete Betriebsgerät sind ein Oszilloskop der Fa. Hewlett-Packard und ein Kompensationsschreiber der Fa. Siemens und Halske angeschlossen. Ferner gehört auch eine Fotoausrüstung der Fa. Robot dazu, die eine quasi-kontinuierliche Registrierung von zeitlich sich schnell ändernden Massenspektren ermöglicht.

3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

3.1. Herstellung des Ultrahochvakuaums

Nach Anschmelzen der Meßzelle mit eingehängtem und gewogenem Eisendraht erfolgt das Evakuieren der UHV-Apparatur durch die Vorpumpe VP und die Diffusionspumpe P1. Nach etwa einer Stunde werden die Pumpen P2 und P3 eingeschaltet und die Vorpumpe abgetrennt. Nun können die Kühlfallen F1, F3, F5, F6 in flüssige Luft eingetaucht, und die Ionisationsmanometer in Betrieb genommen werden. Ist letzteres wegen zu hohen Drucks nicht möglich, so ist es erforderlich, die Apparatur speziell am Ansatz zur Meßzelle nach Lecks zu untersuchen.

Zur Reinigung des Eisendrahts schleust man anschließend durch das Palladiumröhrchen ca. 300 Pa Wasserstoff ein und reduziert den Eisendraht bei heller Rotglut 2 h lang. Nach Abpumpen des Wasserstoffs ist die Apparatur einschließlich Massenfilter bei evakuierten Standventilen auszuheizen. Zu diesem Zweck ist sie von einem Blechgehäuse umgeben. Oberhalb der Steighöhe der Standventile ist ein Boden aus geeignet zugeschnittenen Aluminiumblechen eingezogen. Darauf sind 7 Heizstrahler befestigt, welche den Gasdosier-, Meß-, und Analysenteil auf ca. 600 K erwärmen. Widerstandsdrähte heizen die Verbindungsrohre zur Meßzelle, zum Massenfilter, und zum Palladiumröhrchen. Das Massenfilter besitzt ebenso wie die Meßzelle, die Ionisationsmanometer, die Ampullen und die aus dem Aluminiumboden nach unten herausragenden Kühlfallen mit Heiznetzen betriebene Öfen von angepaßter Geometrie.

Die Kühlfallen werden nacheinander ausgeheizt und wieder eingekühlt. Die Anoden und Kollektoren der Ionisationsmanometer werden wiederholt ausge-

glüht, wobei die Kühlfallen jedesmal ein Stück tiefer in die Dewars eingetaucht werden. Zu diesem Zweck stehen letztere auf vertikal verschiebbaren Halterungen. Außerdem ist auf die Temperaturen zu achten, und auch darauf, daß kein Heiznetz dem Glas zu nahe kommt. Der Eisendraht soll mit einer Stromstärke glühen, die knapp unter derjenigen liegt, die für das Abdampfen notwendig ist. Auch die Kathode wird durch Ausglühen gereinigt. Die einzelnen Vorgänge beim Ausheizen sind an bestimmte Stellungen der Schliffventile gebunden, wie aus Abb. 1 einsichtig wird. Änderungen von Stellungen der Schliffventile sind von außen durch Bedienen mit Magneten möglich.

Die Vorteile der angewandten Vierpolmethode zur Reinigung des Eisendrahts liegen auf der Hand. Bei direktem Anpunkten an die Wolframstäbe bleiben die Endstücke des Drahts beim Ausglühen relativ kalt. Beim Abdampfen erhitzen sie sich jedoch bis zum Glühen, und geben dann Verunreinigungen an den frischen Film ab. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß sich daran durch wiederholtes kurzzeitiges Ausglühen mit Aufdampfstromstärke, entweder von Hand durchgeführt, oder von einem automatischen Zeitschalter ausgelöst, nichts wesentliches ändert. Bei Raumtemperatur lag der Druck beim Aufdampfen nach dieser Methode stets höher als bei Anwendung der Vierpolmethode. Diesen Unterschied kann man selbstverständlich nicht feststellen, wenn bei 77 K aufgedampft wird, da dann der Film selbst als Getter wirkt. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß man auf das Abdampfen eines Vorfilms zur Reinigung des Eisendrahts verzichten kann, was eine Zeiteinsparung von 1 Woche pro Messung bedeutet.

Beim Abkühlen der Apparatur sinkt der Druck nach eintägigem Ausheizen unter 10^{-5} Pa ab, nach 2 Tagen unter 10^{-6} Pa, nach 3 Tagen unter 10^{-7} Pa. In diesem Zustand bestimmen die vom glühenden Eisendraht abgegebenen Gase den Druck in der Meßzelle. Sobald weniger als $7 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht sind, ist die Apparatur fertig zur Messung. Im Analysenteil sinkt der Druck bei abgekühltem Massenfilter auf 10^{-7} Pa ab.

3.2. Darstellung von Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

Da Stickstoff und Sauerstoff aus Stahlflaschen die Reinheitsanforderungen nicht erfüllen, greift man auf besonders reine Substanzen zurück, die beim Erhitzen das betreffende Gas abspalten.

a) Stickstoff

In der Ampulle A1 befindet sich gewöhnliches Natriumazid. Durch Erhitzen auf ca. 570 K zersetzt es sich in Natrium und Stickstoff. Dieser gelangt über zwei Kühlfallen in die Vorratskolben K1 und K2. Auf analoge Weise entsteht in der Ampulle A2 angereicherter Stickstoff aus speziell präpariertem Natriumazid der Fa. Roth, Karlsruhe. Er enthält 32,8% ^{15}N .

Bei Messungen unter einem Druck von mehr als 0,1 Pa werden aus Kosten- gründen Mischungen aus beiden Stickstoffarten hergestellt. Das hat vor der Zugabe in die Zelle zu geschehen. Gibt man die Komponenten nacheinander in die Meßzelle, so findet man bei der Analyse über die Ventile VK2 und VK6 nicht das richtige Anfangsgemisch (vgl. Kap. 3.7.).

Das mit ^{15}N angereicherte Azid muß zeitlich vor dem gewöhnlichen Azid zersetzt werden. Im umgekehrten Falle würde sich an der relativ großen Menge freigesetzten Natriums ein störender Isotopenaustausch abspielen. Das Natrium wird nämlich zum Teil in feinen Tröpfchen aus der Ampulle herausgerissen, haftet an der Glaswand, und kommt dort mit angereichertem Stickstoff in Berührung. Der Bedarf an Natriumazid liegt bei etwa 10 mg pro 100 Pa Stickstoffdruck in den Kolben K1 und K2.

b) Sauerstoff

In der Ampulle A3 aus Quarzglas befindet sich Bariumperoxid, das oberhalb von 700 K Sauerstoff abspaltet. Das Quarzglas ist über 9 Übergangsgläser mit dem Duran 50 der Apparatur verbunden.

c) Wasserstoff

Das evakuierte Vorratsgefäß KH füllt man bis zu einem Druck von etwa $3 \cdot 10^4$ Pa mit nachgereinigtem Wasserstoff aus einer Stahlflasche. Der Druck läßt sich über den Hahnrechen mittels eines Standventils kontrollieren. Durch Heizen des Palladiumröhrchens Pd (vgl. Abb. 1) mit einer Drahtspirale kann man Wasserstoff in gewünschter Menge einschleusen.

3.3. Aufdampfen der Filme

3.3.1. Eisenfilme

Die Eisenfilme wurden bei Raumtemperatur aufgedampft und 1 Stunde bei 373 K getempert, wenn die Temperatur der Stickstoffadsorption unter 535 K lag. Für Messungen bei höheren Temperaturen erfolgte keine Temperung.

Zum Aufdampfen wurde der Heizstrom für den Eisendraht stufenweise erhöht, bis man das Wachsen des Films durch das Abfallen seines Widerstands verfolgen konnte. Die verwendeten Filme wiesen nach dem Aufdampfen einen Widerstand von $80\ \Omega$ bis $100\ \Omega$ auf, was einer Schichtdicke von $10\ \text{nm}$ bis $12\ \text{nm}$ entspricht (vgl. Kap. 4.7.). Die Aufdampftrate betrug etwa $1\ \text{nm/min}$. Der Druck stieg während des Aufdampfens auf 1 bis $3 \cdot 10^{-7}$ Pa an.

3.3.2. Natriumfilme

Natriumfilme wurden sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei $77\ \text{K}$ hergestellt. Die Abnahme des Widerstands ließ sich bei $77\ \text{K}$ wesentlich besser verfolgen als bei RT. Im letzteren Falle ist der Widerstand erst ab relativ großen Schichtdicken meßbar, was auf eine Koagulation des Natriums zurückzuführen ist.

Das Aufdampfen fand unter den folgenden Bedingungen statt, welche für die Versuche charakteristisch waren:

Natriumionenstrom	$250\ \mu\text{A}$,
Hochspannung	$520\ \text{V}$,
Kathodenheizung	$3,8\ \text{A}$,
Natriumnitrat-Heizung	$10\ \text{A}$,
Natriumnitrat-Temperatur	$580\ \text{K}$,
Druck in der Zelle	$6 \cdot 10^{-8}$ Pa bei $77\ \text{K}$,
	$\sim 10^{-6}$ Pa bei $293\ \text{K}$.

Nach einer Aufdampfzeit von etwa $12\ \text{h}$ waren Widerstandswerte von 2 bis $6\ \Omega$ erreicht. Die lange Dauer ist auf den relativ geringen Natriumionenstrom zurückzuführen, der in der Hauptsache wiederum u.a. eine Funktion der Wandstärke der Natriumquelle ist. Bei Experimenten mit Spannungen bis zu $5\ \text{kV}$ wurden Ströme bis zu $750\ \mu\text{A}$ erzielt. Mit höheren Spannungen nimmt jedoch die Gefahr von Überschlüssen zwischen den verschiedenen Drähten zu, was zur Beschädigung der Instrumente führen kann.

Den Beginn der Elektrolyse kann man am Entstehen von Gasbläschen an der Gold-Anode, die in das Natriumnitrat eintaucht, erkennen. Nach einiger Zeit füllt sich der evakuierte Aufsatz mit braunen nitrosen Gasen, den Elektrolyseprodukten des Nitratanions.

Zwei Natriumfilme wurden versuchsweise durch Zersetzen von Natriumazid in der Zelle hergestellt. Es befand sich in einem trichterförmig gewickelten Heizdraht aus Eisen, der $5\ \text{mm}$ oberhalb der tiefsten Stelle der Meßzelle

plaziert war. Der Druckanstieg beim Heizen des Drahts ist ein Maß für die Zersetzungsgeschwindigkeit, der anzuwendende Heizstrom richtet sich wiederum nach dem Druckanstieg. Auf diese Weise dampft bei einem stationären Druck im 10^{-2} Pa-Bereich unter Abpumpen ein relativ gleichmäßig entstehender Natriumfilm auf.

3.4. Alkalisierung von Eisenfilmen

Die Bedeckung eines Eisenfilms mit Natrium wird im Prinzip nach der in Kap. 3.3.2. beschriebenen Weise durchgeführt. In diesem Falle kann man den Fortgang der Belegung über die Änderung des Elektronenaustrittspotentials verfolgen. Die Aufdampfzeit, nach der ein Bedeckungsgrad $\theta = 0,3$ erreicht ist, beträgt etwa 5 h. Der Druck bei Raumtemperatur ist mit $3 \cdot 10^{-7}$ Pa niedriger als bei reinem Natrium, weil es nicht mehr in diesem Ausmaß mit Glas in Berührung kommt.

Gegenüber der früher angewandten Methode, Natrium aus der Zellenwand zu elektrolysieren /7/, ist das in Kap. 2.3. beschriebene Verfahren vorzuziehen. Dort wurde die Meßzelle außen mit Hydrokollaq (Graphit) beschichtet und dieses als Anode, der Eisenfilm als Kathode geschaltet. Bei 373 K und einem Strom von nur $0,25 \mu\text{A}$ dauerte es 18 h bis eine Änderung des Austrittspotentials zu beobachten war. Von Nachteil ist auch, daß man keine höheren Temperaturen anwenden kann, weil dann der Film sehr schnell verschmutzt. Das Glas verarmt zudem an Natrium, was die mechanische Festigkeit schwächt, und außerdem kann man mit dieser Methode keine reinen Natriumfilme herstellen.

3.5. Gasbelegungen

a) Stickstoff

Aus den als Gaspipetten verwandten Volumina zwischen den Ventilen V7, V8, V9, bzw. V9, V10, V11 kann man definierte Gasmengen bei geschlossenen V3, V5, V8, VG5 und VK2 auf den Film geben. Die sehr langsam verlaufende Adsorption findet dann bei geschlossenen Ventilen VK1 und VK2 statt, so daß Störungen durch die Kühlfallen F5 und F6 ausgeschlossen sind. Während der Adsorption werden Druckänderungen aufgezeichnet, sowie ggf. Diodenmessungen durchgeführt. Aus der Druckabnahme läßt sich die Zahl adsorbierter Teilchen berechnen, da das durch VK1 und VK2 abgetrennte Volumen bekannt ist (vgl. Kap. 4.1.).

b) Wasserstoff

Bei der Wasserstoffadsorption wurde in entsprechender Weise verfahren, jedoch blieb VK1 stets geöffnet, da die Adsorption sehr rasch vonstatten ging.

Zusätzlich zu gezielten Belegungen wurde Wasserstoff auch zur Reduktion von oxidierten Eisenfilmen herangezogen. Dies geschah durch Einschleusen von ca. 100 Pa Wasserstoff, der in der Meßzelle bei 373 K 12 h lang auf den Film einwirkte. Das entstehende Wasser sammelte sich in den Kühlfallen an und wurde nach Abpumpen des Wasserstoffs ausgeheizt. Darauf folgten zwei weitere Reduktionen in derselben Weise. Nach dem abschließenden Ausheizen von Meßzelle und Apparatur war bei allen so behandelten Filmen ein sehr guter Druck von weniger als $4 \cdot 10^{-8}$ Pa zu verzeichnen.

c) Sauerstoff

Die Belegung einiger Eisenfilme erfolgte mit gezielten Dosierungen von Sauerstoff, womit jeweils eine unterschiedliche Anzahl von Eisenatomen oxidiert wurde. Widerstandsmessungen begleiteten diese Zugaben. Anschließend erfolgte die Reduktion des Films mit Wasserstoff.

Eine zweite Anwendung von Sauerstoff bestand in der Oxidation mancher Filme, die bereits mit Stickstoff belegt waren. Danach fand eine thermische Desorption statt.

3.6. Thermische Desorption

Vor Beginn der Desorption durch Heizen der Meßzelle muß die Gasphase über dem Film abgepumpt werden. Es ist zweckmäßig, zusätzlich die Apparatur vor der Desorption mit Ausnahme der Zelle (VK7 geschlossen) auszuheizen, um einer Vermischung der desorbierten Gase mit dem Restgas vorzubeugen. Dies gilt vor allem für sehr kleine desorbierende Mengen, wie es beim adsorbierten Stickstoff auf Eisen der Fall ist.

Druck und Temperatur registriert man auf einem Zweikanalschreiber. Das Ionisationsmanometer IM1 wird dabei mit dem kleinstmöglichen Emissionsstrom von 0,1 mA betrieben, um die Pumpwirkung weitgehend zu unterdrücken. Die Gase diffundieren über den Weg VK2, VK6, VK4 zur Pumpe P3 am Massenfilter vorbei (Abb. 1). Mit ihm wird die Zusammensetzung bestimmt. Steigt der Druck über den Meßbereich von IM1 hinaus an, so muß auch die

Pumpe P2 über das geöffnete Ventil VK1 eingesetzt werden.

Die Reduzierkapillare RK ist zu schließen und ggf. der Weg über VK3, VG7, VG3 zu öffnen, falls der Druck im Analysenteil über den Meßbereich des Massenfilters hinaus ansteigt (10^{-2} Pa). Die erforderlichen Maßnahmen müssen im konkreten Falle entschieden werden, weshalb an dieser Stelle keine allgemein gültige Vorschrift für die richtige Verfahrensweise angegeben werden kann. Die Änderung der Massenspektren wird dadurch festgehalten, daß das auf dem Oszilloskop des Massenfilter-Betriebsgeräts sichtbare Spektrum in kurzen Zeitabständen fotografiert wird.

3.7. Massenspektrometrische Analyse

In Abhängigkeit vom Druck in der Meßzelle gibt es drei Varianten für die Analyse der Gasphase mit dem Massenfilter.

- a) Der Druck ist so niedrig, daß der Weg zwischen Meßzelle und Massenfilter vollständig geöffnet werden muß. Die Kühlfallen sind in diesem Falle durch Schließen der Ventile VK1, VK3, VK4 abzutrennen.
- b) Bis zu einem Druck von 0,1 Pa erfolgt die Analyse durch Probenahme aus der Zelle mit Hilfe der Gaspipette VK2/VK6. Das Volumen zwischen diesen beiden Ventile beträgt mit 20 cm^3 etwa 1% des Meßzellen-Volumens. Vor der Analyse wird das Massenfilter über VK4 evakuiert, während der Analyse ist VK4 geschlossen.
- c) Bei Drucken bis zu 500 Pa sind VK1, V6, VK2, VK6, RK geschlossen, und VK3, VG7, VG3, sowie VK4, V12 und V2 offen zu halten. Durch Schließen von VK3 läßt man den Druck im Massenfilter bis auf einen passenden Wert ansteigen. Dieses Verfahren ist möglich, weil bei diesen hohen Drucken eine merkliche Diffusion durch die Glas-Kugelschliffventile VK2 und VK6 eintritt. Nach der Analyse wird über VK3 wieder abgepumpt. Auch die Pipette VK2/VK6 ist durch vorsichtiges Anheben des Ventils VK6 auszupumpen, weil sonst in ihr ein Gasgemisch entsteht, das der Gasphase über dem Film zum selben Zeitpunkt nicht entspricht. Man erhielte dann falsche Analysen. Das ist auch bei der Bestimmung des Anfangsgemisches zur Messung des Stickstoffisotopenaustausches unter höheren Drucken zu beachten.

3.8. Messungen an einer Eisenfolie

Die Vorbereitungen zum Einbau der Eisenfolie in die zu diesem Zweck angefertigte Meßzelle (Kap. 2.2.2.) bestehen in der Reinigung mit Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol, und Prilwasser. Anschließend wird die Folie im Ultra-

schallbad unter Trichlorethylen gereinigt, und mit Aceton und destilliertem Wasser abgespült. Im Vakuum schließt sich das Entgasen an. Dieses dauert mehrere Tage, wobei die Temperatur laufend gesteigert wird. Bei sehr hohen Temperaturen heizt die Wärmeabstrahlung das Glas stark auf, so daß es infolge von Desorption zu bedenklich hohen Drucken (10^{-2} Pa) kommt. Dies hat eine rasche Verschmutzung der Eisenfolie zur Folge. Mit Hilfe der in Kap. 2.2.2. beschriebenen Wasserkühlung muß deshalb die Zelltemperatur niedriggehalten werden. Der Druck steigt dann in der evakuierten Zelle bei einer Folientemperatur von 933 K nur auf 10^{-6} Pa unter Abpumpen an.

Eine 6-stündige Behandlung mit 500 Pa Wasserstoff bei 933 K ist der letzte Schritt der Reinigungsprozedur. Dabei sind zwischen den Aufhängungsdrähten violett gefärbte Entladungen zu beobachten. Nach Abpumpen des Wasserstoffs und Zugabe von Stickstoff wird das Ventil VKI geschlossen und die Adsorption bzw. der Isotopenaustausch gemessen.

Ein Vorteil des Glühenders besteht in der sehr raschen Übertragung von Energie auf die Eisenfolie. Dadurch kann man Temperatursprünge ausführen, die sich innerhalb von Sekunden über einige hundert Grad erstrecken. Diese Methode erlaubt es, nach Abpumpen der Gasphase die Desorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen, und somit die Aktivierungsenergie der Desorption zu bestimmen, falls die Voraussetzungen einer konstanten Bedeckung und einer vernachlässigbaren Readsorption erfüllt sind.

4. DIE AUSWERTUNG DER MESSUNGEN

4.1. Berechnung der Zahl adsorbierter Teilchen

Die durchgeführten Adsorptionen verliefen bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen auf einer geometrischen Filmoberfläche von 515 cm^2 . Die Gasphase in der Zelle, im Bereich des Ionisationsmanometers, und in den Kühlfallen weist unterschiedliche Temperaturen auf. Dies führt unter den gegebenen Drucken nach Knudsen /12/ zum thermomolekularen Druckeffekt, weil die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle wesentlich größer als der Durchmesser der Rohrleitungen ist. Das Gesamtvolumen wird nun in Teilvolumina mit den betreffenden Temperaturen aufgeteilt. Die Adsorption erfolgt aus diesen Teilvolumina heraus, weshalb auch die Zahl n_{ad} pro cm^2 aus der Druckabnahme in den Teilvolumina berechnet wird. Die Drücke in den Teilvolumina werden über die Korrekturfaktoren f_Z und f_K aus den mit dem Ionisationsmanometer IMI gemessenen Drücken p_1 , p_2 berechnet.

$$n_{\text{ad}} = \frac{\Delta p \cdot V_{\text{RT}} \cdot N_L}{R \cdot T_{\text{RT}} \cdot A} + \frac{f_Z \cdot \Delta p \cdot V_Z \cdot N_L}{R \cdot T_Z \cdot A} + \frac{f_K \cdot \Delta p \cdot V_K \cdot N_L}{R \cdot T_K \cdot A} =$$

$$= \frac{\Delta p \cdot N_L}{R \cdot A} \left(\frac{V_{\text{RT}}}{T_{\text{RT}}} + \frac{f_Z \cdot V_Z}{T_Z} + \frac{f_K \cdot V_K}{T_K} \right); \quad \text{I}$$

$$\Delta p = p_1 - p_2; \quad \text{II}$$

Hierin bedeuten:

- p_1 : Meßwert des Drucks zu Beginn der Adsorption.
 p_2 : Meßwert des Drucks am Ende der Adsorption.
 V_{RT} : Volumen der Gasphase mit Raumtemperatur einschließlich Ionisationsmanometer IMI.
 V_Z : Volumen der Gasphase mit Zelltemperatur.
 V_K : Volumen der Gasphase mit Kühlfallentemperatur.
 T_{RT} : Raumtemperatur.
 T_Z : Zelltemperatur.
 T_K : Kühlfallentemperatur.
 N_L : Loschmidt'sche Zahl $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
 R : Allg. Gaskonstante $8,31 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
 A : Filmfläche.

f_Z, f_K : Korrekturfaktoren für den thermomolekularen Druckeffekt.

Hierfür gilt allg. $\frac{p_A}{p_B} = \left(\frac{T_A}{T_B} \right)^{1/2}$ (Ableitung in /13/).

A und B sind die Orte mit unterschiedlichen Bedingungen.

$$f_Z = \frac{p_{Z1}}{p_1} = \frac{p_{Z2}}{p_2} = \left(\frac{T_Z}{T_{RT}} \right)^{1/2} ;$$

$$f_K = \frac{p_{K1}}{p_1} = \frac{p_{K2}}{p_2} = \left(\frac{T_K}{T_{RT}} \right)^{1/2} ;$$

$p_{Z1}, p_{Z2}, p_{K1}, p_{K2}$ stellen die Drücke vor und nach der Adsorption in der Meßzelle bzw. in den Kühlfallen dar.

Falls die Adsorption bei geschlossenem Ventil VK1 gemessen wird, sind die Kühlfallen F5 und F6 abgetrennt, und Gleichung I verkürzt sich auf

$$n_{ad} = \frac{\Delta p \cdot N_L}{R \cdot A} \left(\frac{V_{RT}}{T_{RT}} + \frac{f_Z V_Z}{T_Z} \right) ; \quad \text{III}$$

Folgende Teilvolumina sind in Gleichung I bzw. III einzusetzen:

	V_{RT} [cm ³]	V_Z [cm ³]	V_K [cm ³]	$V_{ges.}$ [cm ³]
VK1 geschlossen: (Fall A)	650	1150		1800
VK1 offen:				
Fall B Zugabe aus Pipette 1:	1585	1150	425	3160
Fall C Zugabe aus Pipette 2:	1770	1150	425	3345

Einsetzen der numerischen Werte in die Gleichungen I bzw. III ergibt für

$$\text{Fall A: } n_{ad} = \Delta p \cdot 1,41 \cdot 10^{14} \left(2,22 + \frac{67,18}{T_Z^{1/2}} \right) \text{ Molek./cm}^2 ; \quad \text{IV}$$

$$\text{Fall B: } n_{\text{ad}} = \Delta p \cdot 1,41 \cdot 10^{14} \left(8,24 + \frac{67,18}{T_Z^{1/2}} \right) \text{ Molek./cm}^2; \quad \text{V}$$

$$\text{Fall C: } n_{\text{ad}} = \Delta p \cdot 1,41 \cdot 10^{14} \left(8,87 + \frac{67,18}{T_Z^{1/2}} \right) \text{ Molek./cm}^2; \quad \text{VI}$$

oder allgemein

$$n_{\text{ad}} = \Delta p \cdot F;$$

VII

In den Abb. 8 und 9 sind die Umrechnungsfaktoren F über der Temperatur der Meßzelle aufgetragen. Die aus den Gleichungen IV, V, VI berechneten Werte sind durch die Kurven A_{ber} , B_{ber} und C_{ber} dargestellt.

Zur Kontrolle dieser Ergebnisse wurden Versuche mit Stickstoff bei verschiedenen Anfangsdrücken und Temperaturen für die Fälle A, B und C ohne Film durchgeführt. Aus diesen Druckmessungen erhält man die Kurven AO , $A1$, $A2$, $A3$, $B1$, $B2$ und $C1$ über die folgendermaßen berechneten Korrekturfaktoren $f_{Z,\text{exp.}}$ und $f_{K,\text{exp.}}$:

Der Berechnung von $f_{Z,\text{exp.}}$ und $f_{K,\text{exp.}}$ liegt die Konstanz der Gesamteilchenzahl n_{Ges} vor und nach einer Temperaturänderung der Zelle in den Fällen A, B und C zugrunde. Vor der Temperaturänderung gilt im Falle A: $T_{\text{RT}} = T_Z$;

$$\begin{aligned} n_{\text{Ges}} &= n_{\text{RT,vor}} + n_{\text{Z,vor}}; \\ n_{\text{Ges}} &= \frac{p_{\text{RT,vor}} \cdot V_{\text{RT}} \cdot N_L}{R \cdot T_{\text{RT}}} + \frac{p_{\text{RT,vor}} \cdot V_Z \cdot N_L}{R \cdot T_{\text{RT}}}; \end{aligned} \quad \text{VIII}$$

Nach dem Temperaturwechsel im Falle A: $T_{\text{RT}} \neq T_Z$;

$$\begin{aligned} n_{\text{Ges}} &= n_{\text{RT,nach}} + n_{\text{Z,nach}}; \\ n_{\text{Ges}} &= \frac{p_{\text{RT,nach}} \cdot V_{\text{RT}} \cdot N_L}{R \cdot T_{\text{RT}}} + \frac{p_Z \cdot V_Z \cdot N_L}{R \cdot T_Z}; \end{aligned} \quad \text{IX}$$

Nach Gleichsetzen der Ausdrücke VIII und IX, sowie Substitution von p_Z durch

$$p_Z = p_{\text{RT,nach}} \cdot \left(\frac{T_Z}{T_{\text{RT}}} \right)^{1/2} = p_{\text{RT,nach}} \cdot f_{Z,\text{exp}};$$

erhält man eine Beziehung für den experimentell bestimmten Korrekturfaktor $f_{Z,\text{exp}}$, in der nur Meßgrößen stehen:

$$f_{Z, \exp} = \frac{T_Z}{T_{RT}} \left[\frac{p_{RT, \text{vor}} (V_{RT} + V_Z)}{p_{RT, \text{nach}} V_Z} - \frac{V_{RT}}{V_Z} \right]; \quad \text{X}$$

In den Fällen B und C führt eine entsprechende Ableitung auf

$$f_{K, \exp} = \frac{T_K}{V_K (p_{RT, \text{vor}} - p_{T, \text{nach}})} \left[p_{RT, \text{nach}} \left(\frac{V_{RT}}{T_{RT}} + \frac{V_Z}{T_Z} \cdot f_{Z, \exp} \right) - \frac{p_{RT, \text{vor}} (V_{RT} + V_Z)}{T_{RT}} \right]; \quad \text{XI}$$

wobei das in Gleichung X berechnete $f_{Z, \exp}$ mit herangezogen werden muß.

$p_{RT, \text{vor}}$: Druck (IM!), wenn Zelle auf Raumtemperatur.

$p_{T, \text{nach}}$: Druck (IM!), wenn Zelle auf Temperatur T.

Die Berechnung der Kurven AX, BX und CX erfolgte unter Vernachlässigung des thermomolekularen Druckeffekts aus den Gleichungen I bzw. III.

Dann ist im Falle A:

$$n_{ad} = \frac{\Delta p N_L}{R \cdot A} \left(\frac{V_{RT}}{T_{RT}} + \frac{V_Z}{T_Z} \right); \quad \text{XII}$$

und in den Fällen B und C:

$$n_{ad} = \frac{\Delta p N_L}{R \cdot A} \left(\frac{V_{RT}}{T_{RT}} + \frac{V_Z}{T_Z} + \frac{V_K}{T_K} \right); \quad \text{XIII}$$

Aus Abb. 8 geht hervor, daß der thermomolekulare Druckeffekt oberhalb von 273 K bei relativ niedrigen Drucken nicht vernachlässigt werden darf, denn es ergeben sich bei seiner Vernachlässigung zum Teil beträchtliche Abweichungen von jenen Kurven, in denen er berücksichtigt ist. (Vergleich zwischen AX und A_{ber} , AO...A3, sowie zwischen BX, CX und B1, C1).

Weiterhin stellt man fest, daß der Faktor F vom Druck abhängt. Mit steigendem Druck nähern sich die gemessenen Kurven AO...A3 der Kurve AX, bei deren Berechnung der Druckeffekt nicht berücksichtigt wurde. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, weil der Effekt mit zunehmendem Druck abnimmt. Bei geschlossenem Ventil VK1 hält sich die Abhängigkeit vom Druck zwischen 273 K und 550 K noch in Grenzen, sie tritt jedoch bei geöffnetem VK1 eklatant in Erscheinung. Das ist offensichtlich auf den Einfluß der Kühlfallen F5 und F6 zurückzuführen. Wegen der Druckabhängigkeit von F ist die Berechnung von n_{ad} exakter, wenn man anstelle der Gleichung VII den Zusammenhang

$$n_{ad} = F_1 p_1 - F_2 p_2; \quad \text{anwendet.}$$

Die relativ hohen Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Kurven bei 77 K sind eine Folge der Adsorption von Stickstoff in der Meßzelle.

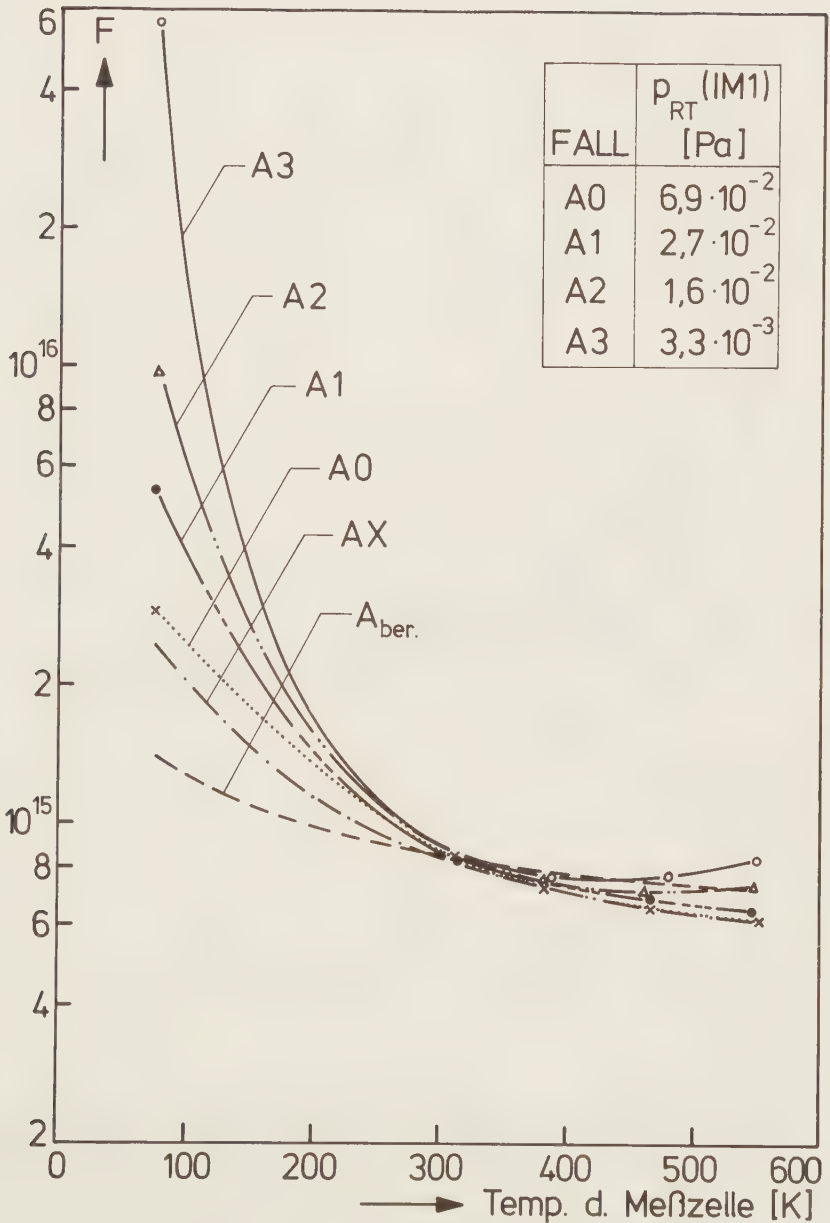


Abb. 8: Diagramm zur Ermittlung des Faktors F für die Umrechnung der Druckabnahme auf die Zahl adsorbierter Teilchen.

Adsorption bei geschlossenem Ventil VK1.

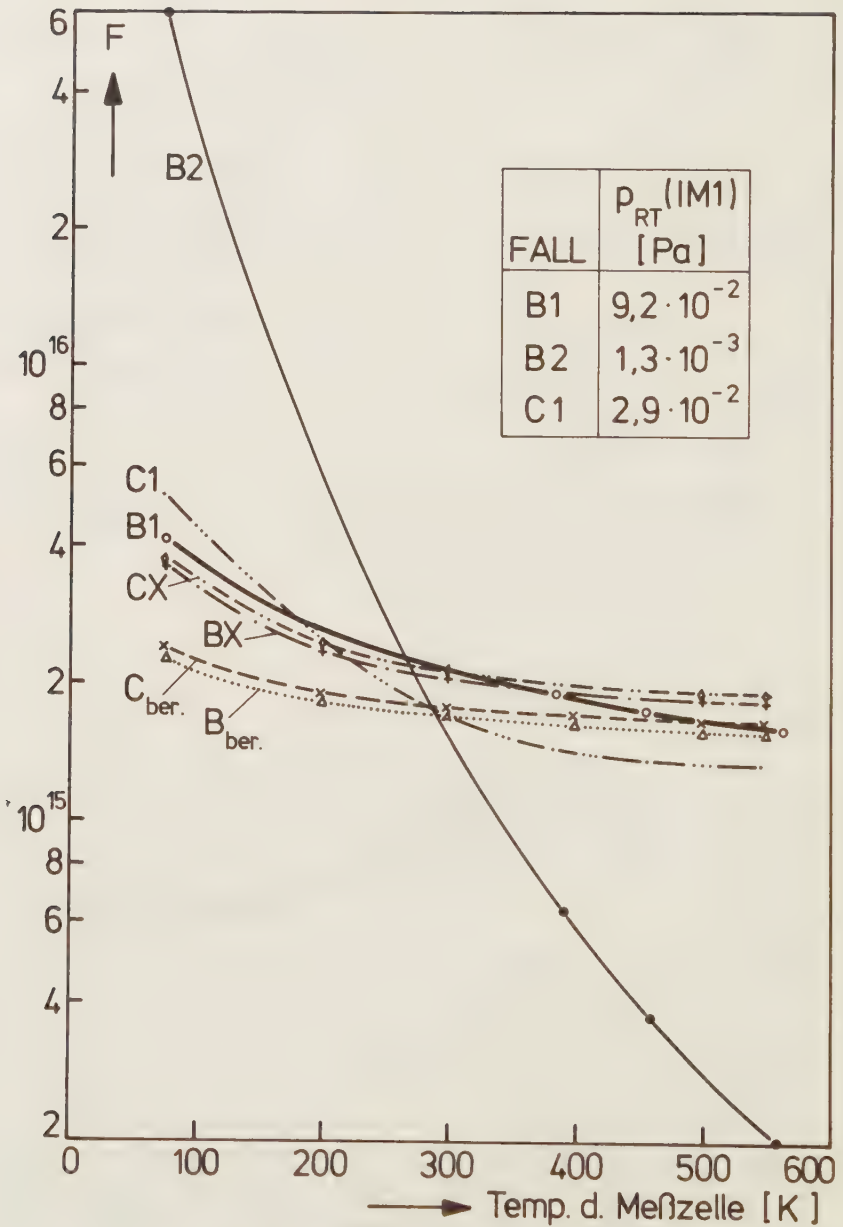


Abb. 9 : Diagramm zur Ermittlung des Faktors F für die Umrechnung der Druckabnahme auf die Zahl adsorbierter Teilchen. Adsorption bei geöffnetem Ventil VK1.

In der vorliegenden Arbeit wurde Stickstoff am Eisenfilm bei geschlossenem Ventil VK1 adsorbiert. Die F-Werte zur Berechnung der Zahl adsorbierter Teilchen sind deshalb dem Bereich zwischen den Kurven A0, A1, A2 und A3 in Abb. 8 oberhalb von 273 K entnommen worden, wobei auch von der Möglichkeit der Interpolation zwischen den angegebenen Drucken Gebrauch gemacht wurde. Die Drucke p_1 und p_2 können bei der langsamen Adsorption von Stickstoff auf Eisen mit dem Ionisationsmanometer IMI gemessen werden. Beim Einsetzen dieser Meßwerte in die Gleichung II ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit für das jeweilige Gas zu berücksichtigen. Das führt zu einem Korrekturfaktor für den abgelesenen Druck, der nach /14/ für Stickstoff 1 und für Wasserstoff 2,4 beträgt.

Eine Eichung des Ionisationsmanometers gegen das McLeod-Manometer McL1 (Abb. 1) ergab, daß der mit dem Ionisationsmanometer im Dauerbetrieb gemessene und für Wasserstoff bereits korrigierte Druck um den Faktor 1,53 zu groß ist. Wird bei dieser Eichung das IM nur kurzzeitig eingeschaltet, so ergeben sich im Druckbereich zwischen 10^{-2} Pa und 10^{-1} Pa um 10% höhere Werte als bei Dauerbetrieb. Aus diesem Grunde beträgt der Eichfaktor für die IMI-Drucke 1,38. Da mit dem McLeod-Manometer eine Absolutmessung durchgeführt wird, ist dessen Druck als der richtige anzusehen und der IM-Druck mit dem Faktor 1,38 zu korrigieren.

Eine Fehlerrechnung für die Eichung des McLeod-Manometers ergab eine Unsicherheit von + 10% vom Meßwert. Alle in dieser Arbeit angegebenen Drucke sind also auf die Eichung gegen das McLeod-Manometer 1 zurückgeführt.

Im Falle einer relativ schnellen Adsorption, wie z.B. bei Wasserstoff auf Eisen bei 273 K, zeigt IMI nicht den richtigen Anfangsdruck an, weil ein Teil des bei der Zugabe aus der Gaspipette sich ausbreitenden Gases adsorbiert wird, noch ehe ein Druckausgleich im Gesamtvolumen stattfindet. Dann berechnet man die Zahl adsorbierter Teilchen aus

$$n_{ad} = n_{Gas, Anfang} - n_{Gas, Ende} ;$$

$n_{Gas, Anfang}$ ist gleich der in der Pipette vorhandenen Teilchenzahl

$$n_{pip} = \frac{p_{pip} \cdot V_{pip} \cdot N_L}{R \cdot T_{RT}} ; \quad \text{XIV}$$

$n_{Gas, Ende}$ erhält man aus $p_2 \cdot F$;

p_{pip} : Druck in der betreffenden Gaspipette.

V_{pip} : Volumen der Pipette

Pipette 1 ($V_9/V_{10}/V_{11}$) 31 cm^3 . Gasentnahme aus Kolben K1.

Pipette 2 ($V_7/V_8/V_9$) 23 cm^3 . Gasentnahme aus Kolben K2.

Der Druck in der Pipette lässt sich für aufeinanderfolgende Zugaben $n, n+1 \dots$ nach einmaliger Messung des Drucks p mit dem McLeod-Manometer 1 in dem jeweiligen Kolben K1 ($V_K = 2258 \text{ cm}^3$) bzw. K2 ($V_K = 2271 \text{ cm}^3$) nach folgender Formel berechnen, die eine Anwendung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes darstellt:

$$p_{\text{pip}}^{(n+1)} = p_{\text{pip}}^{(n)} \cdot \frac{V_K}{V_K + V_{\text{pip}}};$$

Bei Entnahme aus Kolben K1 gilt: $p_{\text{pip}}^{(n+1)} = p_{\text{pip}}^{(n)} \cdot 0,98646$;

Bei Entnahme aus Kolben K2 gilt: $p_{\text{pip}}^{(n+1)} = p_{\text{pip}}^{(n)} \cdot 0,98997$;

4.2. Bestimmung der Ordnung der Stickstoffadsorption

Die Geschwindigkeit der Adsorption von Stickstoff auf Eisen sollte dem Zusammenhang

$$r_{\text{ad}} = \frac{dn_{\text{ad}}}{dt} = k' \cdot p^n (1-\theta)^m;$$

folgen.

In den vorliegenden Messungen ist der Grenzfall einer Belegung $\theta \ll 1$ gegeben. Daraus folgt

$$r_{\text{ad}} = k' \cdot p^n;$$

r_{ad} ist mit der Druckänderung über

$$r_{\text{ad}} = \frac{dn_{\text{ad}}}{dt} = -k'' \cdot \frac{dp}{dt};$$

verbunden, da $dn_{\text{ad}} \sim -dp$.

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{k'}{k''} \cdot p^n = -k \cdot p^n;$$

Für 1. Ordnung folgt

$$\frac{dp}{p} = -k \cdot dt ;$$

$$\ln p = -k \cdot t + \text{const} ;$$

Bei $t=0$ sei $p=p_a$.

$$\ln p = -k \cdot t + \ln p_a ;$$

Die Auftragung von $\ln p$ über der Zeit t sollte bei 1. Ordnung eine Gerade ergeben.

4.3. Berechnung von Aktivierungsenergien

Aus der sprunghaften Änderung einer temperaturabhängigen Größe kann man die Aktivierungsenergie für den betreffenden Vorgang berechnen, wenn alle anderen Parameter konstant bleiben. Im Falle einer aktivierten Adsorption ändert sich durch Temperaturwechsel die Adsorptionsgeschwindigkeit r_{ad} . In Abb. 10 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

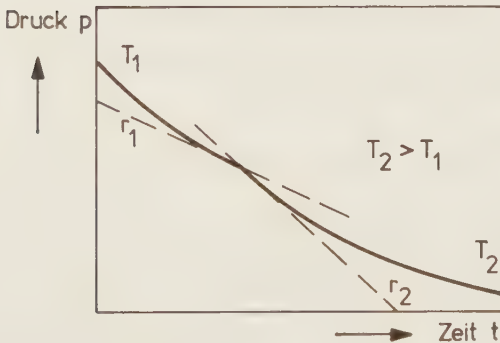


Abb. 10: Zur Ermittlung von Aktivierungsenergien für die Adsorption.

Die Adsorption sollte dem allgemeinen Zusammenhang

$$r_{ad} = \kappa \cdot \frac{p_Z^n}{(2\pi m k T_Z)^{1/2}} \cdot (1-\theta)^x \cdot e^{-E_A/RT_Z}; \quad I$$

mit dem Kondensationskoeffizienten κ und der Aktivierungsenergie E_A für die Adsorption genügen /4/. Die Versuche (vgl. Kap. 6.1.1.) haben gezeigt, daß $n=1$ ist. Gleichung I vereinfacht sich deshalb zu

$$r_{ad} = \kappa \cdot \frac{p_Z}{(2\pi m k T_Z)^{1/2}} \cdot (1-\theta)^x \cdot e^{-E_A/RT_Z};$$

Für das Verhältnis zweier Adsorptionsgeschwindigkeiten r_{ad1} zu r_{ad2} bei unterschiedlichen Temperaturen der Meßzelle T_{Z1} und T_{Z2} , sowie konstanter Belegung θ erhält man:

$$\frac{r_{ad1}}{r_{ad2}} = \frac{p_{Z1}}{p_{Z2}} \left(\frac{T_{Z2}}{T_{Z1}} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{Z1}} - \frac{1}{T_{Z2}} \right)}; \quad II$$

Nach Logarithmieren von Gleichung II folgt

$$E_A = R \cdot \frac{T_{Z1} \cdot T_{Z2}}{T_{Z1} - T_{Z2}} \cdot \ln \left[\frac{r_{ad1} \cdot p_{Z2}}{r_{ad2} \cdot p_{Z1}} \left(\frac{T_{Z1}}{T_{Z2}} \right)^{1/2} \right]; \quad III$$

Die Adsorptionsgeschwindigkeiten r_{ad1} und r_{ad2} erhält man aus den Tangenten an die Kurven im Knickpunkt in Abb. 10.

p_{Z1} , p_{Z2} , T_{Z1} und T_{Z2} sind die Drücke und Temperaturen in der Meßzelle vor bzw. nach dem Temperaturwechsel.

Unter Berücksichtigung des thermomolekularen Druckeffekts (vgl. Kap. 4.1.) mit

$$\frac{p_{Z1}}{p_1} = \left(\frac{T_{Z1}}{T_{RT}} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \frac{p_{Z2}}{p_2} = \left(\frac{T_{Z2}}{T_{RT}} \right)^{1/2};$$

sowie $p_1=p_2$ (wie aus Abb. 23 zum Zeitpunkt des Temperaturwechsels ein- sichtig ist) erhält man

$$\frac{p_{Z2}}{p_{Z1}} = \left(\frac{T_{Z2}}{T_{Z1}} \right)^{1/2} ;$$

und somit folgt

$$E_A = R \cdot \frac{T_{Z1} \cdot T_{Z2}}{T_{Z1} - T_{Z2}} \cdot \ln \frac{r_{ad1}}{r_{ad2}} ;$$

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} ;$$

4.4. Berechnung von Haftkoeffizienten

Der Haftkoeffizient S ist gegeben durch das Verhältnis von Adsorptionsgeschwindigkeit $r_{ad} [\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}]$ zur Kollisionsrate der Gasmoleküle mit der Oberfläche $r_g [\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}]$. Nach D.O. Hayward und N. Taylor /15/ kann diese Definition nur dann angewendet werden, wenn das Gas in einen fest adsorbierten Zustand übergeht, aus dem die Desorption vernachlässigbar klein ist. Eine weitere Bedingung besteht darin, daß S wesentlich kleiner als 1 sein muß. Ist eine von beiden Bedingungen nicht erfüllt, so sind nach /15/ Korrekturglieder anzubringen.

$$S = \frac{r_{ad}}{r_g} ; \quad \text{I}$$

$$r_{ad} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot F [\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}] ; \quad \text{II}$$

$$r_g = \frac{\bar{p}_Z \cdot N_L}{(2\pi MRT_Z)^{1/2}} [\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}] ; \quad \text{III}$$

Es bedeuten:

F : Umrechnungsfaktor zur Ermittlung der Zahl adsorbierter Teilchen pro cm^2 .

Er ist der Abb. 8 zu entnehmen und enthält die Korrektur für den thermomolekularen Druckeffekt.

Δp : Druckdifferenz [Pa] aus den Meßwerten p_1 und p_2 (vgl. Abb. 11).

Δt : Meßzeit [sec].

$\bar{p}_Z$: Druck in der Meßzelle.

N_L : Loschmidt'sche Zahl $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

M : Molekulargewicht des Gases $[\text{g mol}^{-1}]$.

R : Allgemeine Gaskonstante $8,31 \cdot 10^6 \text{ Pa cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

T_Z : Temperatur der Meßzelle.

Auch in Gleichung III muß der thermomolekulare Druckeffekt berücksichtigt werden:

$$\bar{p}_Z = \bar{p} \cdot \left(\frac{T_Z}{T_{RT}} \right)^{1/2} ; \quad \text{IV}$$

Daraus ergibt sich

$$r_g = \frac{\bar{p} \cdot N_L}{(2\pi MRT_{RT})^{1/2}} \left[\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \right] ; \quad \text{V}$$

Nach Hayward, King, Tompkins /in 15/ müßte in Gleichung V sogar die Temperatur des Glasmantels des Ionisationsmanometers eingesetzt werden. Weil jedoch das Volumen mit dieser Temperatur nur etwa 10% des Volumens mit Raumtemperatur beträgt, und die erstere bei einem Emissionsstrom von 0,1 mA mit ca. 300 K nur wenig über der letzteren liegt, wird die Raumtemperatur T_{RT} mit einem Wert von 293 K eingesetzt.

Der Druck $\bar{p}$ ist der Mittelwert aus den Meßwerten p_1 und p_2 .

Zur einfacheren Handhabung lassen sich die Konstanten mit M für Stickstoff zusammenfassen, und man erhält

$$r_g = \bar{p} \cdot 2,91 \cdot 10^{18} \left[\text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \right] ;$$

Somit ist

$$S = \frac{\Delta p \cdot F}{\Delta t \cdot \bar{p}} \cdot 3,44 \cdot 10^{-19} ; \quad \text{VI}$$

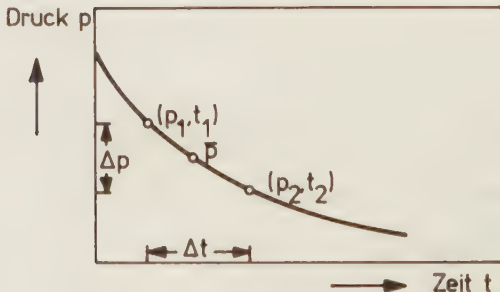


Abb. 11: Zur Berechnung von Haftkoeffizienten aus einer Adsorptionskurve.

4.5. Berechnung des Stickstoffisotopenaustausches

Stickstoff kommt in der Natur mit zwei stabilen Isotopen vom Atomgewicht 14 bzw. 15 vor. Diese Atome können zu Molekülen der Molekulargewichte 28, 29, und 30 kombiniert werden. Ist ein Gemisch mit beliebiger Verteilung dieser Moleküle vorgegeben, so stellt sich über die Dissoziation zu Atomen und Rekombination die Verteilung mit dem größten statistischen Gewicht ein, beispielsweise unter dem Einfluß eines Katalysators.

Gegeben seien Mengen mit n_{14} x-Atomen
und n_{15} o-Atomen

Gesucht ist die Häufigkeit, mit der die Paare xx, xo, oo im statistischen Gleichgewicht auftreten /16/.

1. Schritt:

Die Anzahl der möglichen Untermengen bestehend aus xx ist

$$\binom{n_{14}}{2} = \frac{n_{14}!}{2!(n_{14}-2)!} = \frac{n_{14}(n_{14}-1)}{2} \triangleq N_{28} \quad \text{I}$$

Analog für $N_{30}(\text{oo})$

$$\binom{n_{15}}{2} = \frac{n_{15}!}{2!(n_{15}-2)!} = \frac{n_{15}(n_{15}-1)}{2} \triangleq N_{30} \quad \text{II}$$

2. Schritt:

Die Anzahl aller möglichen Untermengen aus zwei Atomen $\begin{matrix} \text{xx} \\ \text{xo} \\ \text{oo} \end{matrix}$ ist

$$\binom{n_{14}+n_{15}}{2} = \frac{(n_{14}+n_{15})!}{2!(n_{14}+n_{15}-2)!} \quad ; \quad \text{III}$$

Die Anzahl aller möglichen xo-Untermengen N_{29} ist dann

$$N_{29} = \binom{n_{14}+n_{15}}{2} - \binom{n_{14}}{2} - \binom{n_{15}}{2} \quad ; \quad \text{IV}$$

Einsetzen von I, II, III in IV ergibt

$$\begin{aligned}
N_{29} &= \frac{1}{2} \left[\frac{(n_{14}+n_{15})!}{(n_{14}+n_{15}-2)!} - \frac{n_{14}!}{(n_{14}-2)!} - \frac{n_{15}!}{(n_{15}-2)!} \right] = \\
&= \frac{1}{2} \left[(n_{14}+n_{15})(n_{14}+n_{15}-1) - n_{14}(n_{14}-1) - n_{15}(n_{15}-1) \right] = \\
&= \frac{1}{2} \left[n_{14}(n_{14}-1) + 2n_{14}n_{15} + n_{15}(n_{15}-1) - n_{14}(n_{14}-1) - n_{15}(n_{15}-1) \right] \\
&= n_{14} \cdot n_{15} ;
\end{aligned}$$

V

Aus I, II, V kann man bei gegebenem Verhältnis n_{14}/n_{15} die statistische Verteilung Z_s von N_{28} , N_{29} und N_{30} berechnen:

$$\frac{N_{28}}{N_{29}} = \frac{n_{14}(n_{14}-1)}{2 \cdot n_{14}n_{15}} = \frac{n_{14}}{2n_{15}} ;$$

$$\frac{N_{29}}{N_{30}} = \frac{2n_{14} \cdot n_{15}}{n_{15}(n_{15}-1)} = 2 \frac{n_{14}}{n_{15}} ;$$

wobei n_{14} und $n_{15} \gg 1$;

In der Darstellung einer fortlaufenden Proportion $N_{28}:N_{29}:N_{30}$ wird $N_{30} = 1$ gesetzt. Daraus folgt

$$N_{29} = 2 \frac{n_{14}}{n_{15}} ; \quad N_{28} = \frac{n_{14}}{2n_{15}} \cdot N_{29} = \left(\frac{n_{14}}{n_{15}} \right)^2 ;$$

und

$$Z_s = N_{28} : N_{29} : N_{30} = \left(\frac{n_{14}}{n_{15}} \right)^2 : 2 \frac{n_{14}}{n_{15}} : 1 ;$$

Entsprechend gilt für das Verhältnis der Partialdrucke

$$Z_s = P(28) : P(29) : P(30) = \left(\frac{n_{14}}{n_{15}} \right)^2 : 2 \frac{n_{14}}{n_{15}} : 1 ;$$

VI

Im folgenden soll an einigen konkreten Versuchsbedingungen entsprechenden Beispielen gezeigt werden, welche statistische Zusammensetzung Z_s sich nach Einstellung des Gleichgewichtes ergeben müßte, wenn von einer primär vorliegenden (Nicht-Gleichgewichts-)Zusammensetzung Z_a ausgegangen wird.

1. Beispiel:

Der aus angereichertem Natrium-Azid entstehende Stickstoff hat primär die gemessene Zusammensetzung Z_a

$$P(28) : P(29) : P(30) = 3,20 : 2,20 : 1 ;$$

$$\frac{n_{14}}{n_{15}} = \frac{3,20 + \frac{1}{2} 2,20}{1 + \frac{1}{2} 2,20} = \frac{4,30}{2,10} = 2,05;$$

Die statistische Zusammensetzung Z_s ist

$$\begin{aligned} P(28) : P(29) : P(30) &= 2,05^2 : (2 \cdot 2,05) : 1 = \\ &= 4,19 : 4,10 : 1 ; \end{aligned}$$

2. Beispiel:

Die Untersuchung von natürlichem Stickstoff ergab eine Verteilung

$$Z_a = 45571 : 334 : 1 ;$$

$$\frac{n_{14}}{n_{15}} = 272,3; \quad \text{Wobei} \quad \frac{P(28)}{P(29)} = 136,4 ;$$

$$Z_s = 272^2 : (2 \cdot 272) : 1 =$$

$$= 74120 : 544 : 1 ; \quad \text{Wobei} \quad \frac{P(28)}{P(29)} = 136,3 ;$$

Die Anwendung der Gleichung VI ergibt also für $\frac{P(28)}{P(29)}$ denselben Wert aus Z_a bzw. Z_s , was bedeutet, daß natürlicher Stickstoff im statistischen Gleichgewicht vorliegt.

In der Nuklidkarte /17/ ist die natürliche Häufigkeit für n_{14} mit 99,6337% und für n_{15} mit 0,3663% angegeben. Daraus folgt

$$\frac{n_{14}}{n_{15}} = \frac{99,6337}{0,3663} = 272,0 ;$$

Die Verhältnisse $\frac{n_{14}}{n_{15}}$ und $\frac{P(28)}{P(29)}$ lassen sich also in der UHV-Apparatur sehr genau messen, denn es besteht vollständige Übereinstimmung mit den Werten aus der Nuklidkarte. Jedoch findet man in Z_a einen um den

Faktor $\frac{544}{334} = \frac{74120}{45571} = 1,63$ zu niedrigen Wert für $\frac{P(29)}{P(30)}$ bzw. $\frac{P(28)}{P(30)}$.

Die Ursache ist ein Untergrund an Stickstoff (30) in der UHV-Apparatur, der durch jahrelanges Arbeiten mit angereichertem Stickstoff entstanden ist. Dieser Fehler macht sich jedoch bei Anwendung des Gemisches der Zusammensetzung $Z_a = 3,20 : 2,20 : 1$ (erstes Beispiel) nicht bemerkbar.

3. Beispiel:

Ein Gemisch aus natürlichem Stickstoff in großem Überschuß und angereichertem Stickstoff:

$$Z_a = 2577,2 : 20,7 : 1 ;$$

$$\frac{n_{14}}{n_{15}} = 228,2 ;$$

$$Z_s = 52065 : 456,4 : 1 ;$$

Gemische aus natürlichem und angereichertem Stickstoff wird man aus Kostengründen immer dann verwenden, wenn bei Drucken von mehr als 10^{-2} Pa gemessen wird (vgl. Kap. 3.2.). In den folgenden Beispielen wurde berechnet, welche Z_a und Z_s sich bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von natürlichem und angereichertem Stickstoff ergeben.

4. Beispiel:

1 Teil natürlicher Stickstoff + 1 Teil angereicherter Stickstoff

nat.: 1 (45571 : 334 : 1)	} Verhältnisse
ang.: 1 (3,2 : 2,2 : 1)	
nat.: 1 (99,27 + 0,7276 + 0,00218)	} prozentuale
ang.: 1 (50,00 + 34,375 + 15,63)	
Summe: 149,27 + 35,10 + 15,63	Zusammensetzung

$$Z_a = 9,55 : 2,25 : 1 ;$$

$$Z_s = 25,4 : 10,1 : 1 ;$$

$$\frac{P(28)}{P(29)} = 2,51 ;$$

5. Beispiel:

10 Teile natürlicher Stickstoff + 1 Teil angereicherter Stickstoff.

Analog ergeben sich

$$Z_a = 66,6 : 2,66 : 1 ;$$

$$Z_s = 850,0 : 58,3 : 1 ; \quad \frac{P(28)}{P(29)} = 14,6 ;$$

6. Beispiel:

100 Teile natürlicher Stickstoff + 1 Teil angereicherter Stickstoff.

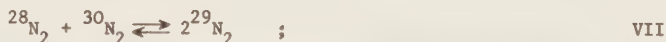
Es ergibt sich

$$Z_a = 629,5 : 6,76 : 1 ;$$

$$Z_s = 20876 : 289,0 : 1 ; \quad \frac{P(28)}{P(29)} = 72,2 ;$$

Berechnung des Umsatzes U beim Stickstoffisotopenaustausch

Die oben erwähnte Proportion $Z = P(28) : P(29) : P(30)$ gewinnt man aus den entsprechenden Intensitäten des Massenspektrums durch Bilden der Verhältnisse $P(28)/P(30)$ und $P(29)/P(30)$. Zur Berechnung des Umsatzes U der Reaktion



werden nur P(29) und P(30) herangezogen, da zu P(28) auch Kohlenmonoxid beitragen kann (vgl. Kap. 6.1.1.). Es desorbiert mit steigender Temperatur aus dem Duranglas, außerdem gibt das Massenfilter bei einer Betriebsdauer von einigen Stunden geringe Mengen dieses Gases ab.

Aus Reaktion VII folgt

$$P(29)_t = P(29)_a + 2(P(30)_a - P(30)_t) ; \quad \text{VIII}$$

Der Faktor 2 berücksichtigt die aus $^{28}\text{N}_2$ entstandene Menge an $^{29}\text{N}_2$.

Die Indizes bedeuten: a: am Anfang,

t: zur Zeit t,

s: im statistischen Gleichgewicht.

N sei die Summe der Teilchenzahlen aus N(29) für $^{29}\text{N}_2$ und N(30) für $^{30}\text{N}_2$.

$x(29)$ sei der Anteil von $^{29}N_2$ in dieser Summe:

$$x(29) = N(29)/N = P(29)/(P(29) + P(30)) ; \quad \text{IX}$$

$$\text{analog } x(30) = N(30)/N = P(30)/(P(29) + P(30)) ; \quad \text{X}$$

$$\begin{aligned} \text{Somit ist } N(29)_a &= x(29)_a \cdot N_a ; \\ N(29)_t &= x(29)_t \cdot N_t ; \\ N(29)_s &= x(29)_s \cdot N_s ; \end{aligned} \quad \text{XI}$$

$$\begin{aligned} \text{und analog } N(30)_a &= x(30)_a \cdot N_a ; \\ N(30)_t &= x(30)_t \cdot N_t ; \\ N(30)_s &= x(30)_s \cdot N_s ; \end{aligned} \quad \text{XII}$$

Zum Zeitpunkt t ist

$$N_t = N_a + (x(30)_a \cdot N_a - x(30)_t \cdot N_t) ; \quad \text{XIII}$$

$$\text{und } N_t = N_a + 1/2(x(29)_t \cdot N_t - x(29)_a \cdot N_a) ; \quad \text{XIV}$$

Aus Gleichung XIII erhält man

$$N_t = N_a \frac{1 + x(30)_a}{1 + x(30)_t} ; \quad \text{XV}$$

Im statistischen Gleichgewicht ist analog

$$N_s = N_a \frac{1 + x(30)_a}{1 + x(30)_s} ; \quad \text{XVI}$$

Der Umsatz U wird definiert als

$$U = \frac{N(30)_t - N(30)_a}{N(30)_s - N(30)_a} \cdot 100\% = \frac{N(29)_t - N(29)_a}{N(29)_s - N(29)_a} \cdot 100\% \quad \text{XVII}$$

Aus den Gleichungen XVII, XVI, XV, XII ergibt sich

$$U = \frac{x(30)_t \cdot \frac{1+x(30)_a}{1+x(30)_t} - x(30)_a}{x(30)_s \cdot \frac{1+x(30)_a}{1+x(30)_s} - x(30)_a} \cdot 100\% ;$$

XVIII

und aus den Gleichungen XVII, XIV, XI

$$U = \frac{x(29)_t \cdot \frac{1 - \frac{1}{2}x(29)_a}{1 - \frac{1}{2}x(29)_t} - x(29)_a}{x(29)_s \cdot \frac{1 - \frac{1}{2}x(29)_a}{1 - \frac{1}{2}x(29)_s} - x(29)_a} \cdot 100\% ;$$

XIX

4.6. Auswertung von Massenspektren

Die auf Schreiberpapier registrierten Massenspektren wurden durch manuelles Vermessen der Peakhöhen ausgewertet. Man erhielt sie in willkürlichen Einheiten WE. Die Peakhöhen dienten direkt zur Bildung von Partialdruckverhältnissen, wie z.B. $P(28) : P(29) : P(30)$ für Stickstoffspezies. Die graphischen Darstellungen von Desorptionsspektren wurden auf analoge Weise durch Auftragen der auf 35-40 Photographien festgehaltenen Massenspektren gegen die Temperatur gewonnen. Die hierzu erforderliche Vergrößerung der Negativ-Bilder erfolgte mit einem von Borgmann /18/ gebauten Projektionsapparat.

4.7. Bestimmung der Filmdicke

Bei der Vierpolmethode zum Ausglühen des Eisendrahts ist dieser in Ösen eingehängt (vgl. Kap. 2.2.1.), und kann somit vor und nach einer Messung gewogen werden. Die Gewichtdifferenz m [mg] ist mit dem Filmgewicht identisch.

Berechnung der Schichtdicke:

$$D = \frac{m}{\rho \cdot A} = m \cdot 2,47 \text{ [nm]}$$

$$\rho = 7,86 \text{ mg mm}^{-3} \quad \text{Dichte des kompakten Eisens.}$$

$$A = 515 \text{ cm}^2 \quad \text{bedampfte Glasoberfläche.}$$

Bei einem Filmgewicht von $4 + 0,1$ mg beträgt die Toleranz in der Schichtdicke +3%. Die Schichtdicke der verwendeten Filme lag bei allen Messungen zwischen 10 nm und 12 nm.

Die Schichtdicke der elektrolytisch hergestellten Natriumfilme wird aus dem Natriumionenstrom I_{Na} , der Aufdampfzeit t , der Dichte ρ des Natriums (0.97 g cm^{-3}), und der Filmfläche A (515 cm^2) wie folgt berechnet:

$$D = \frac{m_{Na}}{\rho \cdot A} = m_{Na} \cdot 20 [\text{nm}] ; \quad \text{I}$$

$$\text{Menge des erzeugten Natriums } m_{Na} = \frac{Q_{Na} \cdot 23}{96,5} [\text{mg}] ; \quad \text{II}$$

$$\text{Umgesetzte Ladung } Q_{Na} = I_{Na} \cdot t [\text{Asec}] ; \quad \text{III}$$

Bei den durch Zersetzen von Natriumazid hergestellten Natriumfilmen wird die Natriummenge m_{Na} wie folgt berechnet:

$$m_{Na} = \frac{m_{NaN_3} \cdot 23}{65} [\text{mg}] ; \quad \text{IV}$$

m_{NaN_3} ist das Gewicht des in der Meßzelle zersetzten Natriumazids $[\text{mg}]$.

5. VORVERSUCHE

Eine kontrollierte Chemie spielt sich überwiegend in Gefäßen ab, so auch in der vorliegenden Arbeit. Die Oberflächen innerhalb des Gefäßes können dabei unter Umständen einen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen haben. Hier werden verschiedene Eigenschaften eines vorgegebenen chemischen Systems mit bestimmten Meßmethoden untersucht; eine Meßmethode gibt jedoch nicht den Ursprung einer Meßgröße an. Deshalb ist es zweckmäßig, die spezifischen Effekte der verschiedenen Oberflächen innerhalb der Apparatur zu studieren, und zwar unter den gleichen Bedingungen wie bei der Messung am chemischen System. Nur auf diese Weise ist es möglich, die Eigenschaften des Systems von jenen seiner Umgebung zu separieren.

5.1. Massenspektren beim Erhitzen von Duranglas

Im Hinblick auf die Qualität des Vakuums und auf die Sauberkeit der Eisenfilme ist es wichtig zu wissen, welche Substanzen im interessierenden Temperaturbereich von Duranglas abgegeben werden. Anhand eines Desorptionspektrums (Abb. 12), aufgenommen nach Ausheizen der Apparatur, lassen sich die Verhältnisse überblicken. Der Gesamtdruck wird mit IM 1 gemessen. Er steigt nach Öffnen der Ventile VK2 und VK6 von $3,1 \cdot 10^{-8}$ Pa auf $6 \cdot 10^{-8}$ Pa an, ändert sich beim Heizen der Zelle bis 580 K wenig, und nimmt oberhalb von 610 K rasch auf $8 \cdot 10^{-7}$ Pa bei 660 K zu. Einen genaueren Einblick in das Geschehen vermittelt der Verlauf der Intensitäten im Massenspektrum. Wasserstoff bestimmt neben Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, und Wasser im wesentlichen den Druck. Stickstoff tritt nicht in nennenswerten Mengen auf, da $P(28)/P(14)$ Werte von 20 bis 40 erreicht, was entsprechend den in Kap. 5.6. angegebenen Massenspektren der reinen Gase gegen Stickstoff (7,5) und für Kohlenmonoxid (26) spricht. Bei Kohlenmonoxid wäre $P(28)/P(12) = 18$ zu erwarten. Das vorliegende Verhältnis $P(28)/P(12) = 5$ bis 8 bedeutet, daß auch Methan und Kohlendioxid zu $P(12)$ beitragen.

Die Folgerung aus diesem Versuch ist, daß man bis hinauf zu 580 K noch unter relativ sauberen Bedingungen arbeiten kann. Die Zahl der Stöße von CO-Molekülen auf die Wand beträgt nach der kinetischen Gastheorie bei $2,0 \cdot 10^{-7}$ Pa und 580 K $4,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Das entspricht in 1 h Meßzeit der Bildung einer halben Monoschicht bei einer Haftwahrscheinlichkeit von 1. Aus Gründen der Festigkeit des Glases ist die maximale Meßtemperatur mit ca. 680 K festgelegt.

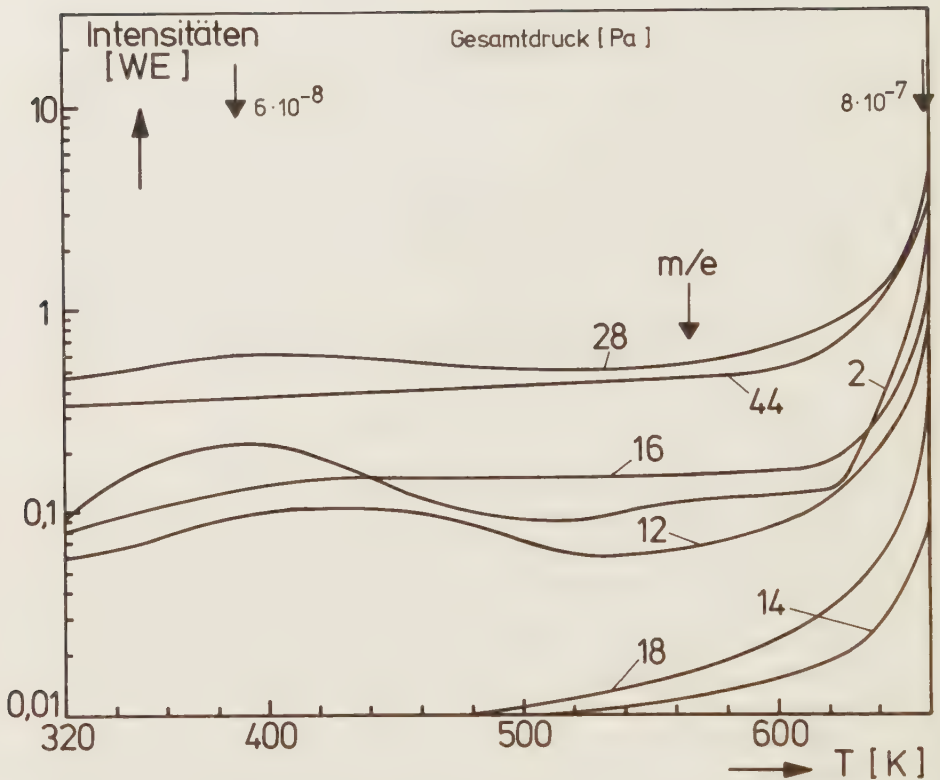


Abb. 12: Desorptionsspektrum beim Erhitzen von Duranglas.

5.2. Prüfung der Konstanz des Drucks in der Zelle

Um den Einfluß des Glases sowie der Kugelschliffventile auf die Ergebnisse der Stickstoffadsorption an einem Eisenfilm berücksichtigen zu können, werden entsprechende Blindversuche ohne Film durchgeführt. Nach Ausheizen der Apparatur füllt man die Zelle in den verschiedenen Druckbereichen mit Stickstoff, schließt die Ventile V3, V5, VG5 und VK2 zu den Pumpen, und verfolgt den Druck mit dem Ionisationsmanometer IMI. In Abb. 13 ist der Druckverlauf während 60 min. wiedergegeben. Die erste Zugabe aus dem Pipettensystem mit $6,7 \cdot 10^{-3}$ Pa führt von einem Anfangsdruck von $3,1 \cdot 10^{-8}$ Pa

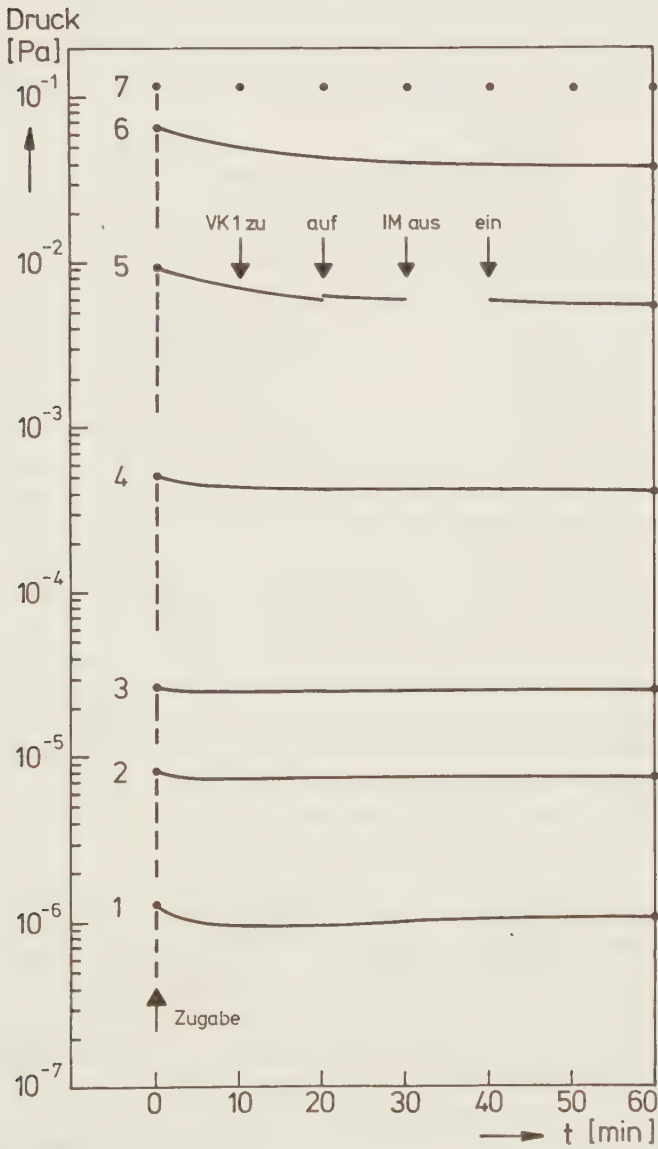


Abb. 13: Verlauf des Stickstoffdrucks in der Meßzelle ohne Film
Emissionsstrom 0,1 mA.

auf $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa. Auf Grund des Volumenverhältnisses von 145:1 für Zelle zu Pipette wäre ein Druck von $4,5 \cdot 10^{-5}$ Pa zu erwarten. Der Stickstoff bleibt zum Teil am Glas und in den Kühlfallen F5 und F6 adsorbiert, diffundiert z. Tl. wieder heraus, was zu einem langsamen Druckanstieg führt. Das anfängliche steile Druckmaximum ist auf die am Ionisationsmanometer vorbeilaufende Druckwelle zurückzuführen.

Bei der 2. und 3. Zugabe bleibt der Druck konstant, weil die Kühlfallen gesättigt sind, während in den höheren Druckbereichen ein langsamer Druckabfall zu beobachten ist. Dieser wird in Zugabe Nr. 5 genauer untersucht. Durch Schließen von VK1 verstärkt er sich. Der Druck geht nach Öffnen von VK1 auf die Fortsetzung der ursprünglichen Kurve zurück. Während einer Zeit von 10 min., in der das IM1 abgeschaltet ist, findet kein Druckabfall statt, er setzt sich jedoch nach dem Einschalten von IM1 fort. Das geschilderte Verhalten ist auf die Pumpwirkung des Ionisationsmanometers zurückzuführen. Sie macht sich auch im Betrieb mit dem niedrigsten Emissionsstrom von 0,1 mA in den höheren Druckbereichen bei Stickstoff bemerkbar. Es ist deshalb zweckmäßig, auch im Hinblick auf den Stickstoff-Isotopenaustausch (Kapitel 4.5), das IM1 bei Adsorptionsmessungen nur kurzzeitig einzuschalten. Die Kurve 7 stellt den Druckverlauf bei punktuelltem Betrieb des IM1 dar. Außerdem sind bei diesem Versuch die Kugelschliffventile VK1, VK2, VK6 geschlossen, V3 ist offen. Trotz des relativ hohen Drucks schließen die Kugelschliffventile so dicht, daß bei Adsorptionsmessungen am Film unter denselben Bedingungen keine Druckkorrektur anzubringen ist. Führt man denselben Versuch bis zu 15 h weiter, so findet ein Druckabfall um ca. 10% statt. Dieser Verlust ist bei der Ermittlung der Zahl adsorbierter Teilchen zu berücksichtigen und ist auf geringfügige Diffusion durch den Kugelschliff zurückzuführen. Die Adsorption von Stickstoff am Glas ist hierbei vernachlässigbar klein.

Aus einem Verdrängungseffekt, der zu Anfang des Kapitels 6.1.1. in Zusammenhang mit Kapitel 5.3. beschrieben ist, geht hervor; daß Spuren von Stickstoff oberhalb Raumtemperatur am Duranglas adsorbiert werden.

5.3. Massenspektrometrische Analyse der Gasphase während des Aufdampfens von Eisenfilmen

In diesem Abschnitt wird untersucht, welche Substanzen ein „spektroskopisch reiner“ Eisendraht während des Ausglühens und beim Aufdampfen des Films an die Gasphase abgibt. Das Massenspektrum der Gase, die sich über dem

glühenden Draht bei geschlossenen Ventilen VK1 und VK2 ansammeln, ist in Abb. 14 angegeben. Dieser Draht war nicht mit Wasserstoff reduziert worden. Für das Verhältnis $P(28)/P(14)$ stellt sich ein Wert von 7,5 ein, was entsprechend den Massenspektren der verwendeten Gase in Kap. 5.6. auf natürlichen Stickstoff hindeutet. Wasserstoff und Kohlenmonoxid treten in Spuren auf, wie aus $P(2)$, $P(12)$ und $P(16)$ ersichtlich ist.

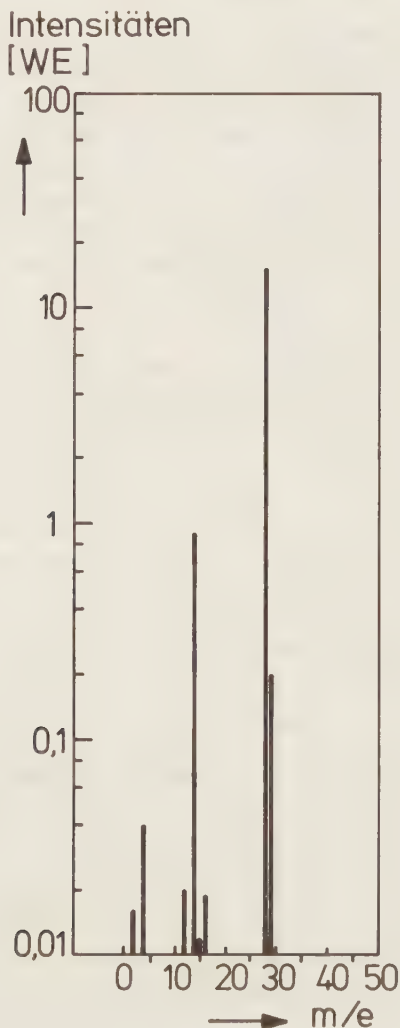


Abb. 14: Massenspektrum der Gasphase über einem glühenden Eisendraht.
Druck $4 \cdot 10^{-5}$ Pa.

In Abb. 15 ist der zeitliche Verlauf der Intensitäten derjenigen Spezies zusammengestellt, die während des Abdampfens von einem zuvor 2 h lang mit 300 Pa Wasserstoff reduzierten Eisendraht abgegeben wurden. Das Abdampfen geschah bei Raumtemperatur unter ständigem Abpumpen. Auch hier bestimmt überwiegend Stickstoff den Gesamtdruck, der von $9 \cdot 10^{-8}$ Pa am Anfang auf $2 \cdot 10^{-7}$ Pa nach 10 min. ansteigt. Bei diesem Versuch fällt die Abnahme des Wasserstoff-Partialdrucks auf. Offenbar getttert der entstehende Film Wasserstoff aus der Gasphase. Es könnte sich um Wasserstoff handeln, der sich bei der Reduktion des Eisendrahts im Eisen gelöst hatte. Nach einem Hinweis von Schulz und Schäfer /19/ wird im Eisengitter fest gebundener Wasserstoff erst oberhalb des $\alpha - \gamma$ -Umwandlungspunkts (1180 K) wieder abgegeben. Die Temperatur lag beim Abdampfen mit Sicherheit höher als 1180 K, da die meisten der verwendeten Eisendröhte nach dem Aufdampfen Verdickungen aufwiesen, die nur durch partielles Schmelzen entstanden sein können. Das bedeutet, daß beim Aufdampfen die Temperatur knapp unter dem Schmelzpunkt von Eisen (1808 K) liegt.

Partialdrucke [WE]

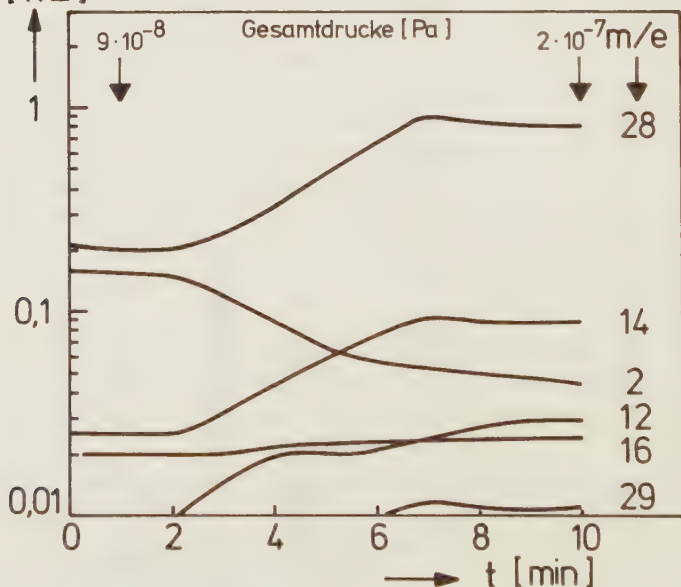


Abb. 15: Massenspektren während des Aufdampfens eines Eisenfilms.

5.4. Desorption von frisch hergestellten Eisenfilmen

Ein Desorptionspektrum, das unmittelbar nach dem Aufdampfen eines Eisenfilms registriert wurde, ist in Abb. 16 dargestellt. Man erkennt, daß der beim Aufdampfen gegetterte Wasserstoff bei 530 K wieder desorbiert. Der Anstieg der Partialdrucke aller Substanzen oberhalb von 640 K wurde in Kapitel 5.1. diskutiert.

In mehreren Versuchen wurde geprüft, ob auch die Verweilzeit des Films in der Zelle bei Raumtemperatur einen Einfluß auf den Druckstoß des Wasserstoffs nimmt. Das Ergebnis war, daß der Druckstoß umso höher ausfällt, je länger sich der Film in der Zelle befindet. Bei 7 Eisenfilmen lag das Druckmaximum zwischen $1,3$ und $9,4 \cdot 10^{-5}$ Pa bei Temperaturen zwischen 500 K und 530 K. Das Aufheizen begann jeweils ca. 15 min. nach dem Aufdampfen. Durch Vergleich mit den Druckmaxima aus definierten Wasserstoffbelegungen /20/ kann man auf die Wasserstoff-Bedeckung θ schließen. Sie beträgt in den genannten Fällen ca. 0,05. Ein Langzeitversuch über 66 h bei 330 K ergab einen Wasserstoff-Druckstoß von $5,1 \cdot 10^{-4}$ Pa, was $\theta \approx 0,2$ entspricht. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in einer Reaktion von Wasser aus dem Glas mit dem Eisen unter Wasserstoffbildung. Denselben Effekt beobachten auch andere Autoren wie Geuß /21/ und Gentsch /22/.

5.5. Vorversuche zum Stickstoffisotopenaustausch

Um sicherzugehen, daß der gemessene Austausch nur dem Eisenfilm zuzuschreiben ist, müssen die anderen Metalloberflächen innerhalb der Apparatur auf eine entsprechende katalytische Aktivität hin untersucht werden. In Abb. 17 sind die Ergebnisse dargestellt.

a) Ionisationsmanometer IM1

In der Zelle befindet sich bei Raumtemperatur angereicherter Stickstoff bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-2}$ Pa. Der Emissionsstrom beträgt 0,1 mA. Die Kathode des IM1 besteht aus mit Thoriumoxid beschichtetem Iridium und wird bei relativ niedriger Temperatur betrieben. Nach 60 min. erreicht der Isotopenaustausch einen Wert von 26%.

b) Ionisationsmanometer IM2

Dieses Manometer besitzt eine mit sehr heller Rotglut brennende Wolfram-Wendel, die mit 0,1 mA betrieben wird. Der Stickstoffdruck beträgt $2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa bei geschlossenen Ventilen VK6 und VK5. Die Verbindung zum Massenfilter über VK5 ist offen. Bereits nach 15 min. ist der Maximal-

Intensitäten
[WE]

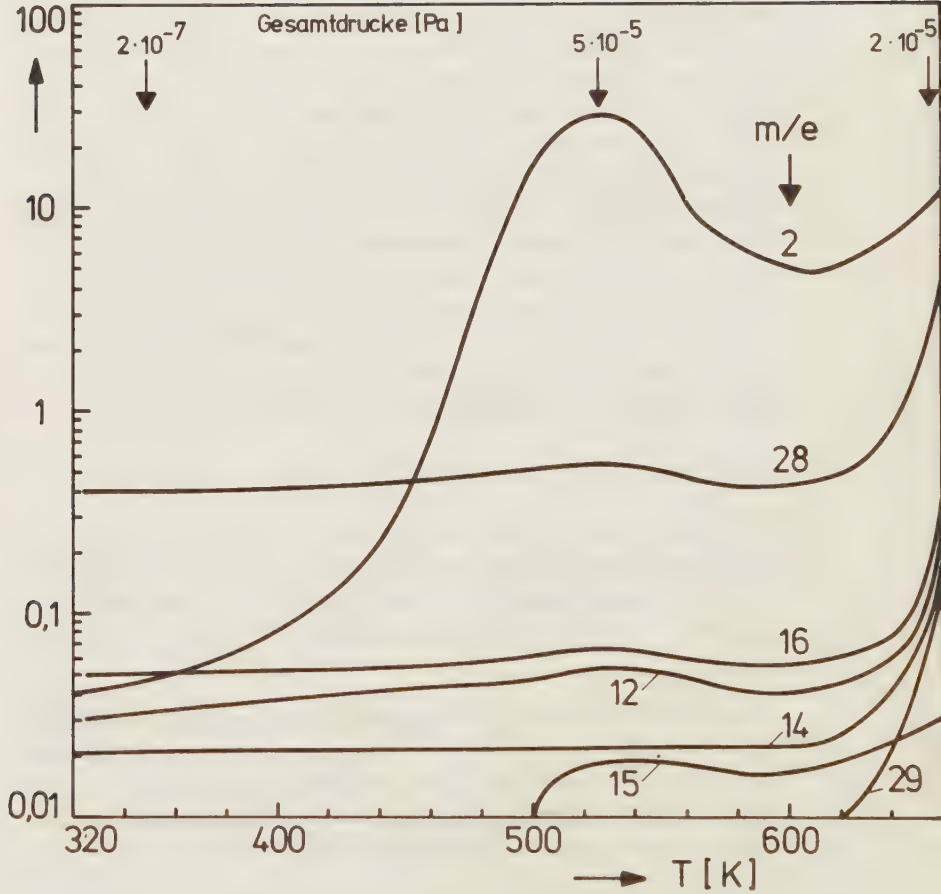


Abb. 16: Desorptionspektrum von einem frisch hergestellten Eisenfilm.

wert von 100% Umsatz erreicht.

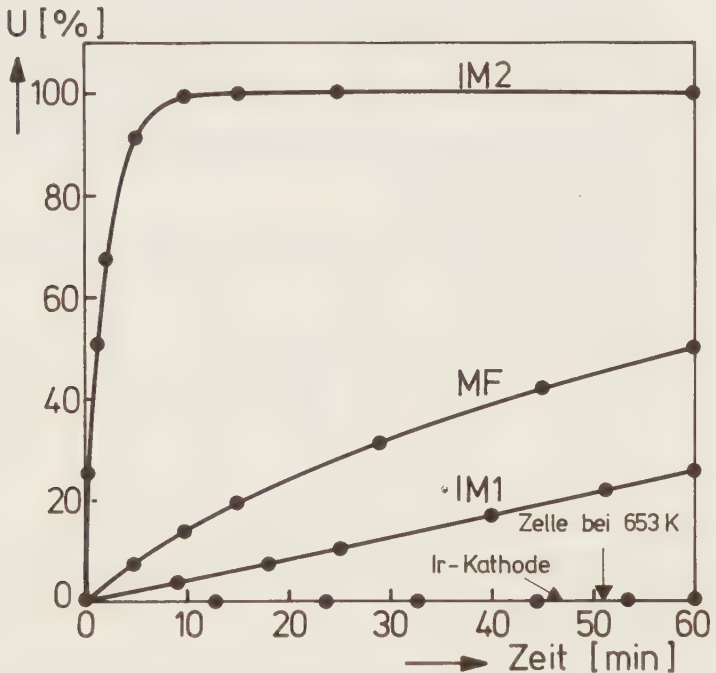


Abb. 17: Zeitlicher Verlauf des Stickstoffisotopenaustausches unter dem Einfluß des Massenfilters, der Ionisationsmanometer, der Iridiumkathode, und der Einbauten in der Meßzelle bei 653 K.

c) Glühkathode für die Diodenmessung

Durch diese Kathode fließt ein Strom von 3A, sie brennt mit dunkler Rotglut. Das Material ist das gleiche wie beim Emitter in IM1. Der Stickstoffdruck beträgt $6,7 \cdot 10^{-2}$ Pa bei Raumtemperatur. Nach 60 min. ist noch kein Isotopenaustausch zu beobachten.

d) Meßzelle

Die folgenden Versuche beschäftigen sich mit dem Isotopenaustausch in der Zelle ohne Eisenfilm, jedoch mit allen Einbauten wie Wolfram-Steher, Platinfolien und Eisendraht. Die Ionisationsmanometer sind dabei abgeschaltet. In Tabelle 1 sind die Bedingungen für die Versuche angegeben.

Tabelle 1: Vorversuche zum Stickstoffisotopenaustausch in der Meßzelle ohne Eisenfilm

Zeit [h]	Stickstoffdruck [Pa]	Temperatur [K]	Isotopenaustausch [%]
0,33	$1,3 \cdot 10^{-1}$	653	0
66	$1,2 \cdot 10^{-1}$	653	0
1	53	293	0
1	53	393	0
1	53	493	0
1	53	593	0

In sämtlichen Versuchen wurde kein Isotopenaustausch festgestellt.

e) Massenspektrometer

Das Massenfilter enthält eine mit 4 A geheizte Glühkathode aus Wolframdraht. Das Verhalten dieses Systems zu untersuchen, ist für die Messung des Isotopenaustausches besonders wichtig, da im Idealfalle das Meßinstrument die Meßgrößen nicht beeinflussen darf.

Mit IM2 wurde der Stickstoffdruck durch schnelles Ein- und Ausschalten zu $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa gemessen, wobei die Ventile VK3, VK4 und VK6 geschlossen sind. Es zeigt sich, daß auch im Massenfilter ein Isotopenaustausch abläuft. Der Umsatz erreichte nach 60 min. 50%.

f) Quecksilber

Angereicherter Stickstoff kommt in der UHV-Apparatur mit Quecksilber in den Standventilen, Kühlfallen, und in Diffusionspumpen in Berührung. Nach mehrtägigem Aufbewahren des Stickstoffs in den Vorratskolben K1 und K2, die mit Standventilen verschlossen sind, war keine Änderung der Zusammensetzung des Stickstoffgemisches zu beobachten. Beim Umpumpen desselben Gemisches mit der Diffusionspumpe P2 findet ebenfalls kein Isotopenaustausch statt.

Die Konsequenz aus diesen Ergebnissen für die Messung des Stickstoffisotopenaustausches auf Eisenfilmen ist, daß die Ionisationsmanometer nur punktuell zur Druckmessung eingeschaltet werden dürfen. Sie dürfen auf keinen Fall im Dauerbetrieb verwendet werden. Der unvermeidliche Isotopenaustausch im Massenfilter läßt sich durch eine kurze Verweilzeit der Gasprobe auf ein Minimum reduzieren. Innerhalb 1 Minute kann man die Gruppe P(28), P(29), P(30) zweimal mit dem Schreiber registrieren, wobei zwischen beiden Durchläufen kein Unterschied in den Partialdruckverhältnissen festzustellen ist.

5.6. Massenspektren des verwendeten Wasserstoffs, Stickstoffs, Kohlenmonoxids und Sauerstoffs

Stickstoff, Wasserstoff, und Sauerstoff gelangen über 4 Kühlfallen in die Zelle, und von dort über die Pipette VK2/VK6 in das Massenfilter. Die Gase nehmen somit denselben Weg wie bei einer Messung am Film.

Kohlenmonoxid berührt nur zwei Kühlfallen, weil es über das Hahndreieck eingeschleust wird.

Katalysatoren sind gegenüber Vergiftungen sehr empfindlich. Dieses Kapitel widmet sich deshalb auch den Verunreinigungen im Stickstoff, Wasserstoff, und Sauerstoff, deren Nachweis ausschließlich eine Frage der Empfindlichkeit des Meßsystems ist.

a) Wasserstoff (Abb. 18)

Der verwendete Wasserstoff enthält Kohlenmonoxid und Methan im Promille-Bereich. Diese Gase stammen aus dem Palladium-Röhrchen, das beim Heizen für Wasserstoff durchlässig wird, und dabei Verunreinigungen abgibt. Dieser Verunreinigungseffekt nimmt mit zunehmender Betriebsstundenzahl des Röhrchens ab.

b) Kohlenmonoxid (Abb. 18)

Dieses Massenspektrum dient dazu, bei Gemischen von Stickstoff und Kohlenmonoxid den Anteil jeder Sorte abschätzen zu können.

Natürlicher Stickstoff: $P(28)/P(14) \approx 7,5$

$P(28)/P(29) \approx 136$

Kohlenmonoxid: $P(28)/P(14) \approx 26$

$P(28)/P(12) \approx 18$

$P(28)/P(29) \approx 100$

Diese Werte sind an bestimmte elektronische Einstellungen am Massenspektrometer gebunden, und sind mit diesen veränderlich (z.B. Auflösung,

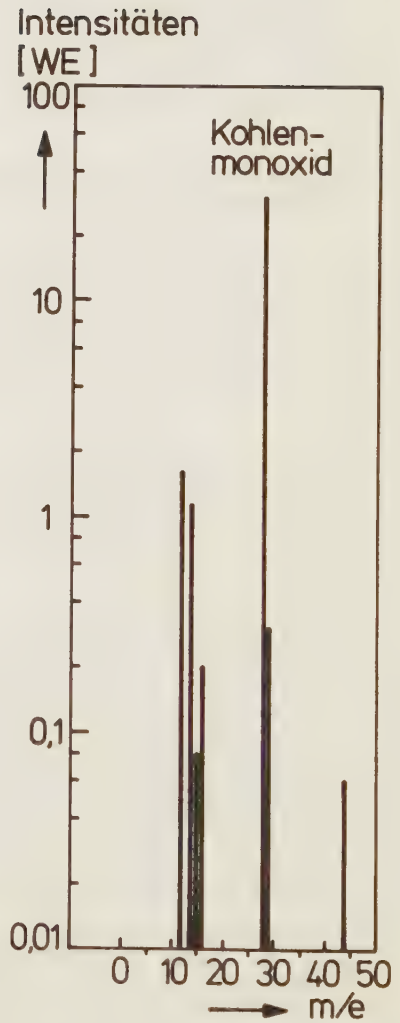
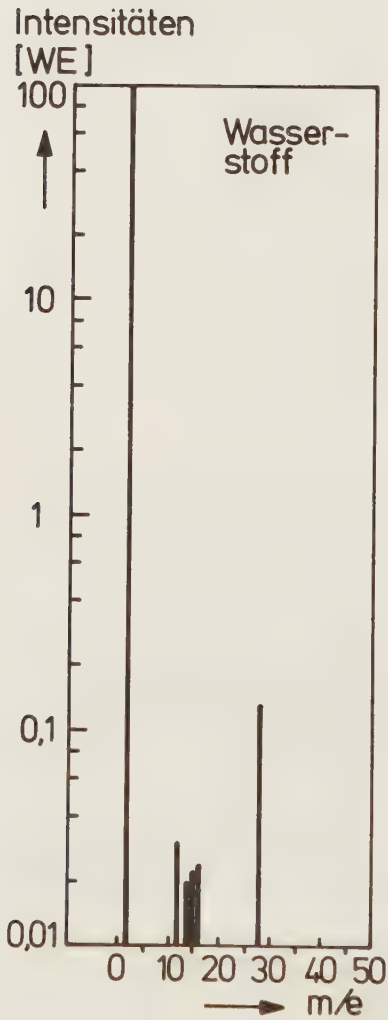


Abb. 18: Massenspektren des verwendeten Wasserstoffs
und Kohlenmonoxids.

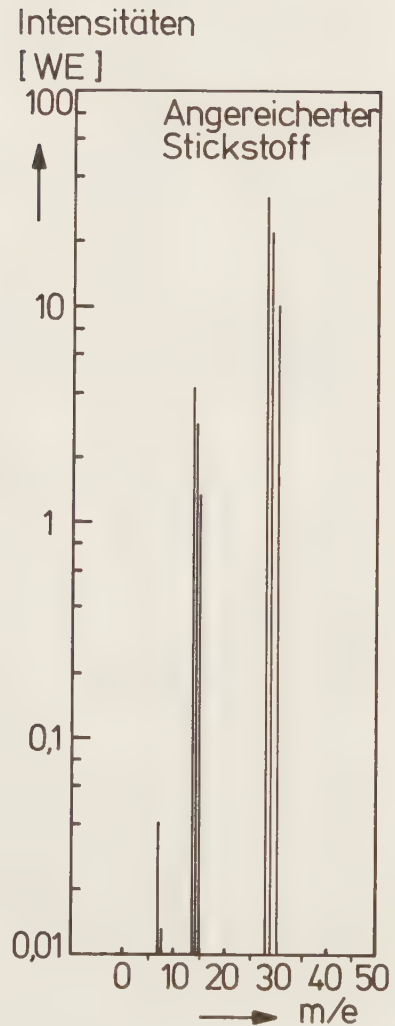


Abb. 19: Massenspektren des verwendeten natürlichen und angereicherten Stickstoffs.



Abb. 20: Massenspektrum des verwendeten Sauerstoffs.

Fokussierung, usw.).

Als Verunreinigungen findet man Kohlendioxid und Methan im Promille-Bereich.

c) Stickstoff (Abb. 19)

Wenn im angereicherten Stickstoff keine Verunreinigungen nachzuweisen sind, so heißt das, daß sie weit unter 1 Promille liegen müssen. Natürlicher Stickstoff enthält Methan im Konzentrationsbereich von unter 1 Promille. Kohlenmonoxid kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Diese Spezies könnten sowohl vom Natriumazid als auch vom heißen Duranglas der Ampulle während der Zersetzung des Azids abgegeben werden.

d) Sauerstoff (Abb. 20)

Der aus Bariumperoxid bei ca. 740 K entwickelte Sauerstoff enthält Kohlendioxid im Promille-Bereich. Kohlenmonoxid läßt sich nicht mit Sicherheit nachweisen, weil dessen Zerfallsschema von dem des Kohlendioxids überdeckt wird.

6. MESSUNGEN MIT EISEN- UND NATRIUMFILMEN

6.1. Meßergebnisse bei Eisenfilmen

6.1.1. Adsorption von Stickstoff

Die UHV-Apparatur erlaubt es, die Adsorption von Stickstoff an Metalloberflächen volumetrisch zu messen. Bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur sowie abgehängten Pumpen und Kühlfallen erhält man aus Druckmessungen den zeitlichen Verlauf der Adsorption.

Vergleichbare Messungen unter UHV-Bedingungen an Eisenfilmen sind bislang nur von Richter /23/, Ponc /24/ und Palczewska /40/ durchgeführt worden. In der Richterschen Arbeit lag das Schwergewicht auf Widerstandsmessungen und photoelektrischen Bestimmungen, in der Arbeit von Ponc auf Widerstandsmessungen und Oberflächenpotentialmessungen mit der raumladungsbegrenzten Diode, und bei Palczewska nur auf Diodenmessungen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit volumetrischen und massenspektrometrischen Messungen, Widerstandsmessungen wurden nur in geringem Umfang und zur Kontrolle durchgeführt.

Bereits früher war von Emmett und Brunauer /25/ auf eine langsame Adsorption des Stickstoffs oberhalb von Raumtemperatur hingewiesen worden, jedoch konnte

dieser Effekt damals nicht unter UHV-Bedingungen gemessen werden. Aufbauend auf den Richterschen Messungen wird deshalb in der vorliegenden Arbeit die Adsorption auch bei höheren Temperaturen im UHV genauer untersucht.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Apparatur bietet gegenüber der von Richter benutzten Vorteile. Erstens können die Adsorptionsmessungen nicht durch Pumpwirkung von eingekühlten Kühlfallen bzw. Herausgasen aus übersättigten Kühlfallen beeinflusst werden, weil zwischen der Zelle und den Kühlfallen das Kugelschliffventil VK1 angeordnet ist. Zweitens erlaubt das Massenfilter, die Partialdrucke aller beteiligten Spezies zu messen.

Als Anfangsdruck wurde bei den folgenden Messungen der 10^{-4} Pa - Bereich gewählt. Wie aus den Kontrollmessungen in Kap. 5.2. ersichtlich ist, ist in diesem Druckbereich die Diffusion durch die Kugelschliffventile VK1 und VK2 vernachlässigbar klein. Außerdem kann der Bedeckungsgrad θ auch bei mehreren Adsorptionsschritten in diesem Druckbereich extrem niedrig gehalten werden, was für die Bestimmung der Ordnung der Stickstoffadsorption von Bedeutung ist.

In Abb. 21 sind Massenspektren wiedergegeben, die zu Beginn und am Ende der Adsorption von angereichertem Stickstoff bei 273 K bzw. 535 K aufgenommen wurden. Daraus geht hervor, daß das Auftreten nicht zum Stickstoff gehörender Massen, insbesondere des Wasserstoffs, es nicht zuläßt, aus dem Gesamtdruckverlauf eindeutig auf die Adsorption des Stickstoffs zu schließen, wie es Richter noch machen mußte. Deshalb erfolgt gleichzeitig zur Gesamtdruckmessung die Messung des Stickstoff-Partialdrucks durch Probenahme aus der Zelle, wie in Kap. 3.7. beschrieben.

In Abb. 22 ist der zeitliche Verlauf der Verhältnisse $P(28)/P(30)$ und $P(29)/P(30)$ an ein und demselben Eisenfilm für aufeinanderfolgende Zugaben Z1, Z2 ... bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. $P(29)/P(30)$ bleibt stets konstant, woraus folgt, daß kein Isotopenaustausch stattfindet. $P(28)/P(30)$ nimmt mit der Zeit zu, und zwar mit steigender Zahl der Zugaben in geringerem Maße. Es handelt sich offenbar um eine Verdrängung von Spuren natürlichen Stickstoffs vom Glas. Er stammt aus dem Eisendraht (vgl. Kap. 5.3.) und verteilt sich beim Aufdampfen des Films im Analysenteil und in den Kühlfallen F5 und F6 der Apparatur. Bei diesem Versuch wurde vor jeder neuen Zugabe abgepumpt und auf die nächsthöhere Temperatur geheizt. Bei den sukzessiven Zugaben wurde der am Glas haftende Stickstoff nach und nach durch angereicherten Stickstoff verdrängt. Der hohe Wert für $P(28)/P(30)$

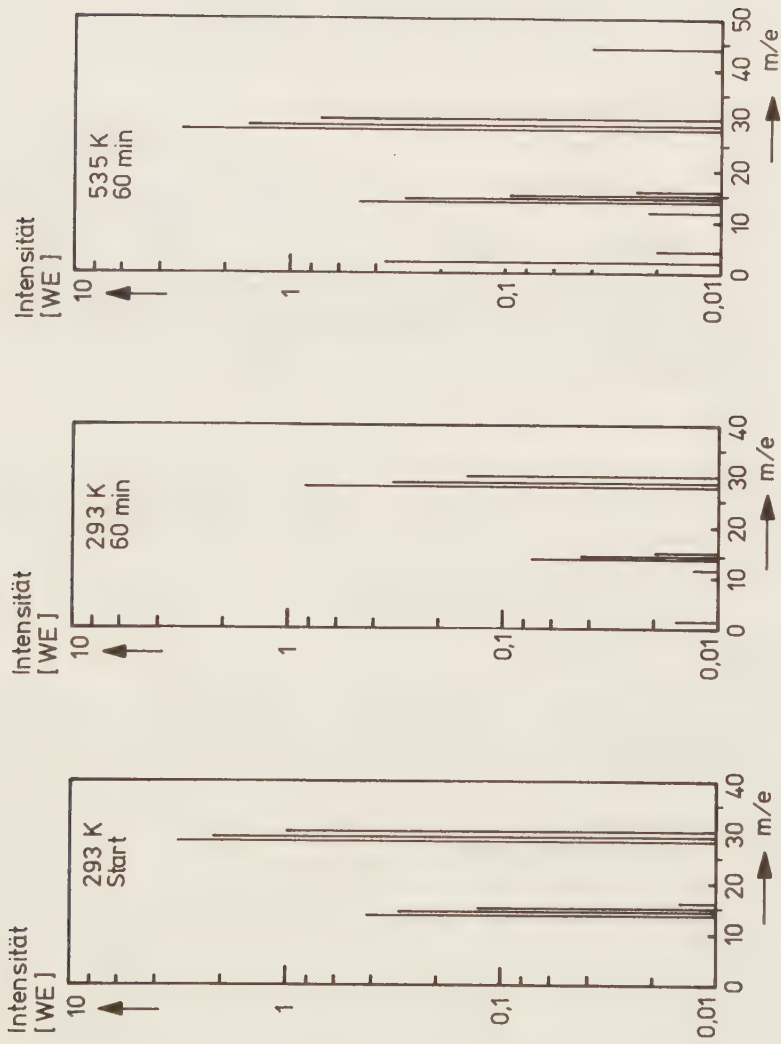


Abb. 21: Massenspektren zu Anfang und am Ende der Stickstoffadsorption bei 293 K und 535 K.

bei 535 K rührt von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid her (vgl. Kap. 5.1. und Abb. 21). Das Ergebnis dieses Versuches ist, daß sich $P(28)$ nicht zur Beschreibung des Stickstoff-Adsorptionsverlaufes eignet, wohl aber $P(29)$, solange sich kein Isotopenaustausch abspielt.

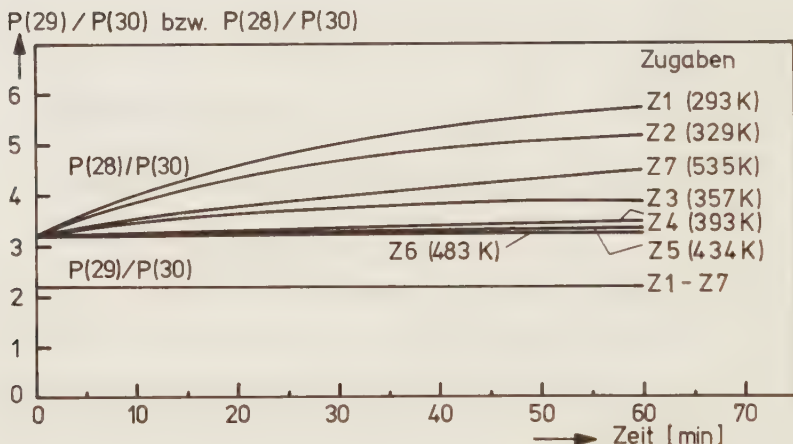


Abb. 22: Der zeitliche Verlauf von $P(29)/P(30)$ und $P(28)/P(30)$ während der Stickstoffadsorption bei verschiedenen Temperaturen.

In einer Reihe von Versuchen wurde über die Masse 29 die isotherme Stickstoffadsorption bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Bedeckungsgraden studiert. Abb. 23 zeigt den auf die Anfangsintensität bezogenen Verlauf von $P(29)$ während vier Stickstoffzugaben unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen:

1. Adsorption bei 273 K.
2. Adsorption bei 273 K, nach 27 min. Temperatursprung auf 348 K.
3. Adsorption bei 348 K.
4. Adsorption bei 348 K, nach 26 min. Temperatursprung auf 273 K.

Die Schritte 1 und 3 dienen zur Prüfung, ob die Adsorptionsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist. Offenbar verläuft sie bei 348 K schneller als bei 273 K. Das heißt, es liegt eine aktivierte Adsorption vor. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie dienen die Schritte 2 und 4. Vor jeder neuen Zugabe wurde die restliche Gasphase abgepumpt, der Anfangsdruck belief sich jeweils auf $9,5 \cdot 10^{-4}$ Pa.

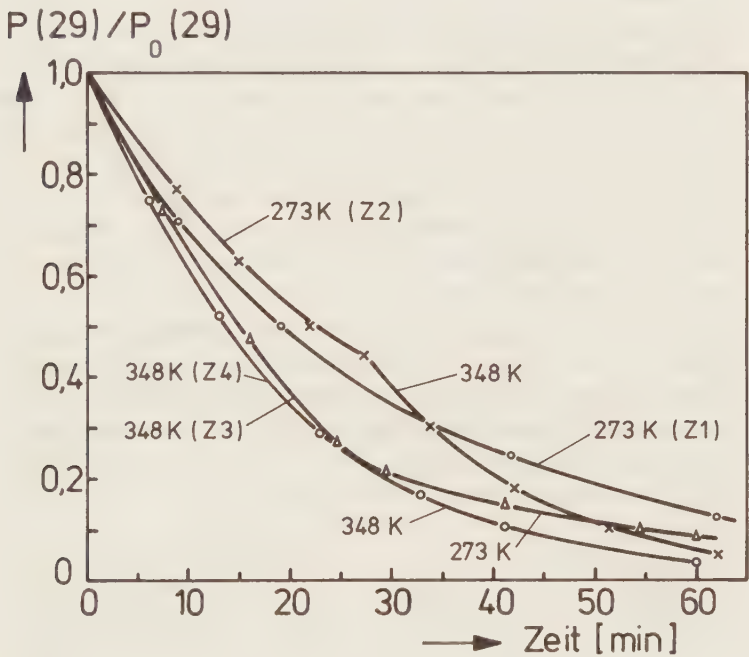


Abb. 23: Verlauf der Intensität von $P(29)$, bezogen auf die Anfangsintensität $P_0(29)$, bei Stickstoff-Adsorptionsmessungen mit Temperatursprung

Aus den unterschiedlichen Steigungen an den Knickpunkten in Abb. 23 ergeben sich nach dem in Kap. 4.3. beschriebenen Verfahren Aktivierungsenergien von 5,7 kJ/mol im Fall $273\text{ K} \rightarrow 348\text{ K}$ bei einer Belegung von $1,36 \cdot 10^{12}$ Molek./cm², und 6,5 kJ/mol im Falle $348\text{ K} \rightarrow 273\text{ K}$ bei einer Belegung von $3,19 \cdot 10^{12}$ Molek./cm². Bei der Reproduktionsmessung an einem anderen Film ist $E_A = 8,6\text{ kJ/mol}$ bei einer wesentlich größeren Belegung von $1,19 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² und einem Temperaturwechsel zwischen 293K und 351K.

Die genannten Belegungswerte ergeben sich additiv aus den pro Zugabe adsorbierten Teilchen, weil der Stickstoff beim Abpumpen nicht desorbiert. Dies folgt sehr deutlich aus den in Abb.25a wiedergegebenen Widerstandsmessungen von Richter. Nach der Zunahme während der Adsorption bleibt der Widerstand beim Abpumpen konstant. Die von ihm berechnete Zunahme der Zahl adsorbierter Teilchen ist in Abb. 25b wiedergegeben. Der Verlauf stimmt qualitativ gut mit den eigenen Ergebnissen überein, wie aus dem Vergleich mit Abb. 25c ersichtlich ist. Diese Auftragung gilt für die Messung in Abb. 23. Wegen der niedrigeren Anfangsdrucke fallen die Belegungswerte entsprechend kleiner aus als in Abb. 25b.

In Abb. 24 ist die Aktivierungsenergie über der Stickstoffbelegung aufgetragen. Es wird deutlich, daß die Aktivierungsenergie mit zunehmender Belegung ansteigt. Ein direkter funktioneller Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Belegung kann aus den verfügbaren Meßpunkten nicht angegeben werden. Es wurde deshalb darauf verzichtet, in Abb. 24 einen entsprechenden Kurvenzug einzuzeichnen.

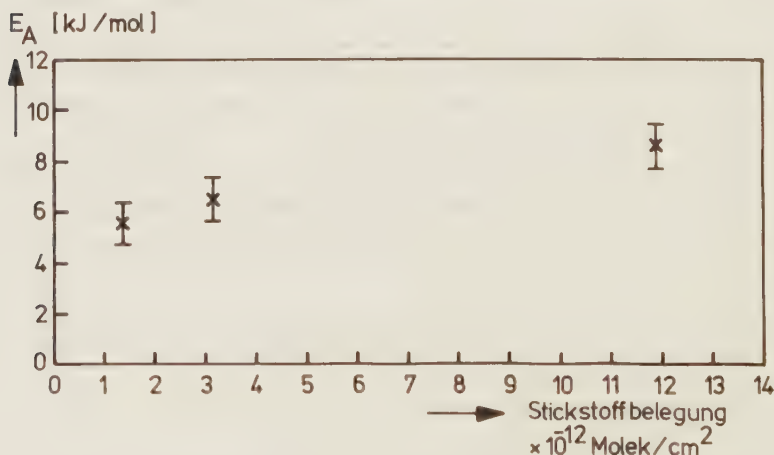


Abb. 24: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A für die Adsorption von Stickstoff auf Eisenfilmen von der Belegung.

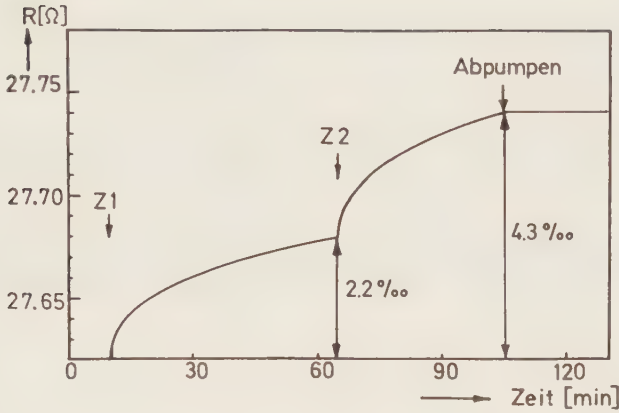


Abb. 25a: Widerstandsverlauf während der Stickstoffadsorption bei 273 K an einem Eisenfilm nach Richter /23/. Schichtdicke 42nm, Temperung 298 K/60 min, Druckbereich 10^{-2} Pa.

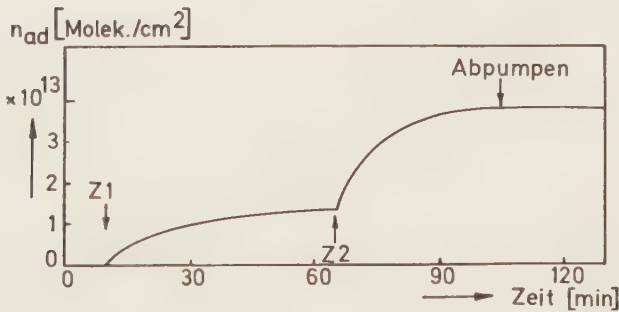


Abb. 25b: Zunahme der Zahl adsorbierter Teilchen n_{ad} während der Stickstoffadsorption bei 273 K am Eisenfilm in Abb. 25a.

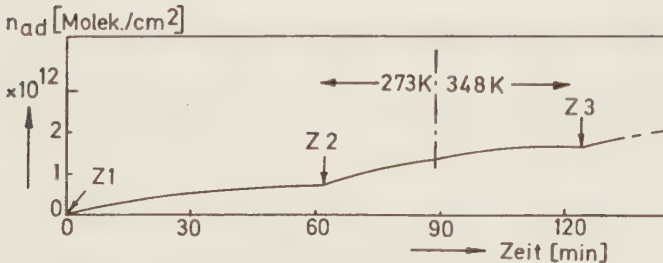


Abb. 25c: Zunahme der Zahl adsorbierter Teilchen n_{ad} während der Stickstoffadsorption bei 273 K und 348 K am Eisenfilm in Abb. 23. Druckbereich 10^{-4} Pa.

Zur Untersuchung der Adsorptionskinetik ist in Abb. 26 der Logarithmus der Intensität von P(29) aus der oben beschriebenen Messung (Abb. 23) gegen die Adsorptionszeit aufgetragen. Es resultieren bei $T = \text{konst.}$ überwiegend Geraden, was entsprechend den Ausführungen in Kap. 4.2. auf eine Reaktion 1. Ordnung hindeutet. Aus der auf diese Weise ermittelten Ordnung sind keine Aussagen über die Zahl der pro auftretendes Stickstoffmolekül belegten Adsorptionsplätze möglich, weil die Belegung θ unter den gegebenen Versuchsbedingungen in der Beziehung $dp/dt = -k \cdot p(1-\theta)^m$ in erster Näherung gleich Null gesetzt werden konnte, und somit nicht in die Kinetik eingeht.

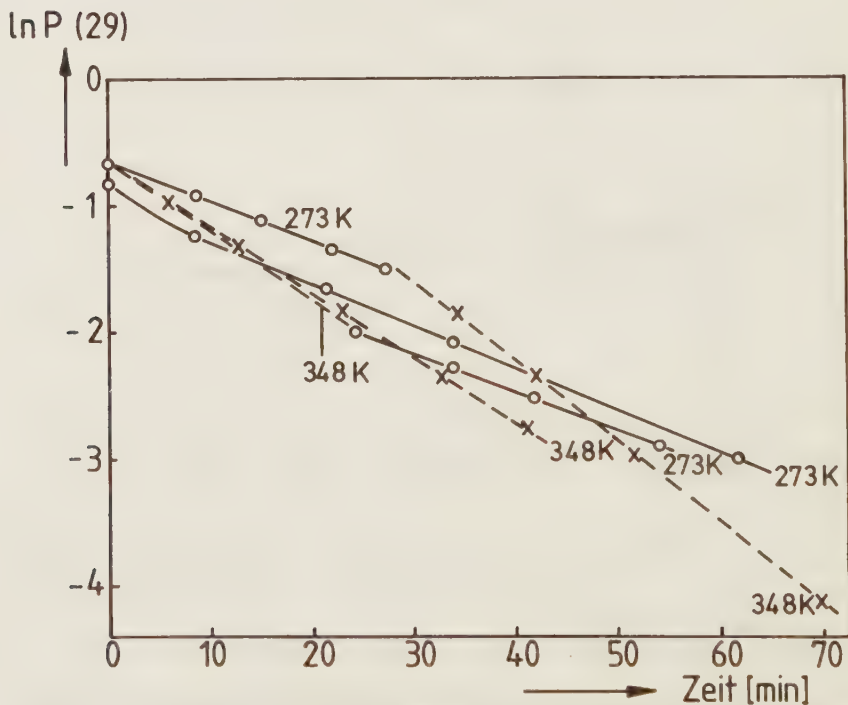


Abb.26: Auftragung der Stickstoffadsorption nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung

Auch für die Ermittlung der Haftkoeffizienten ist die angewandte statische Methode zur Adsorptionsmessung gut geeignet (vgl. Kap. 4.4.). Die Ergebnisse aus mehreren Messungen an Eisenfilmen und an einer Eisenfolie sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Zusammenstellung der bei unterschiedlichen Bedingungen ermittelten Haftkoeffizienten

Film Nr.	Stickstoffbelegung [Molek./cm ²]	T _{Ads} [K]	Druck $\bar{p}$ [Pa]	Haftkoeffizient S × 10 ⁸
24	5,1 · 10 ⁸	293	3,3 · 10 ⁻⁶	6,4
24.	9,0 · 10 ⁹	293	6,4 · 10 ⁻⁶	5,4
24	7,1 · 10 ¹⁰	293	1,6 · 10 ⁻⁴	3,3
24	1,6 · 10 ¹²	351	4,0 · 10 ⁻³	36
24	6,4 · 10 ¹²	351	7,1 · 10 ⁻³	16
33	5,6 · 10 ¹³	293	4,5 · 10 ⁻²	0,52
Folie	5,7 · 10 ¹⁰	573	1,4 · 10 ⁻³	4,5
Folie	1,6 · 10 ¹²	923	1,4 · 10 ⁻³	1,4

Der Haftkoeffizient S nimmt bei den verwendeten Filmen, die keiner speziellen Vorbehandlung unterzogen wurden, bei konstanter Temperatur mit steigender Stickstoffbelegung ab.

Der extrem kleine Haftkoeffizient hat eine kleine Adsorptionsgeschwindigkeit zur Folge. Sie ist um Größenordnungen kleiner, als die bei der Chemisorption von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid an Eisen gefundene (Colb /26/). Um bei nachfolgenden Desorptionen (Kap. 6.1.3.) eine hinreichend große, gut meßbare Zahl adsorbierter Stickstoffspezies zur Verfügung zu haben, ist es notwendig, den Stickstoff lange Zeit einwirken zu lassen. Im gewählten Temperatur- und Druckbereich, d.h. bei Temperaturen zwischen 273 K und 373 K, und bei Drucken zwischen 10⁻³ und 10⁻² Pa erzielt man selbst nach zehn- bis zwanzigstündiger Einwirkungsdauer nur Belegungen unter 10% einer Monoschicht. In Tabelle 3 sind deshalb die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen über mehrere Stunden aufgeführt.

Tabelle 3 Zusammenstellung der über lange Zeit durchgeführten Stickstoff-Adsorptionsmessungen

Film Nr.	Temperatur [K]	Zeit [h]	$p \times 10^2$ [Pa]	$n_{ad} \times 10^{-13}$ [Molek./cm ²]
26	373	4,8	1,3	0,99
27	373	14	3,8	2,9
28	350	11	6,9	5,4
29	353	12	4,1	3,2
30 ^x	339	15	6,5	5,1
31 ^{xx}	327	13	4,2	4,2
32 ^{xxx}	343	12	9,3	6,0
33	393	18	7,6	6,5
Richter /23/	273	0,8	0,77	1,3
Ponec /24/	273	1,3		6,6

x mit Natrium-Vorbelegung.

xx mit Wasserstoff-Vorbelegung.

xxx mit Natrium- und Wasserstoff-Vorbelegung.

Eine systematische Abhängigkeit der Zahl adsorbierter Teilchen n_{ad} von der Zeit, der Temperatur, dem Druck, oder der Vorbehandlung ist nicht festzustellen, weil zu wenige Meßpunkte vorliegen. Um zu solchen Aussagen zu kommen, sind ausgedehnte Meßreihen notwendig.

6.1.2. Stickstoffisotopenaustausch

Die Grundlage des Verfahrens ist die Änderung der Zusammensetzung eines gasförmigen Gemisches von Stickstoffmolekülen der Molekulargewichte 28, 29 und 30 unter dem Einfluß einer katalytisch aktiven Oberfläche. Die Moleküle werden adsorbiert, sie dissoziieren gegebenenfalls, und die Stickstoffatome lagern sich beim Desorbieren zu einer statistischen Verteilung zusammen. Dieses desorbierende Gemisch verändert somit die Zusammensetzung der Gasphase in Richtung des statistischen Gleichgewichts. Die Feststellung einer Änderung der Partialdruckverhältnisse in der Gasphase auf Grund der katalytischen Reaktion



erfolgt mit einem Massenspektrometer.

In Kapitel 4.5. ist angegeben, wie man die statistische Verteilung eines beliebigen Ausgangsgemisches sowie den Umsatz des Isotopenaustausches berechnen kann.

Die Beobachtung eines über die Meßzeit konstanten Verhältnisses $P(29)/P(30)$ spricht noch nicht gegen eine dissoziative Adsorption, denn die Desorptionsgeschwindigkeit könnte so klein sein, daß sich die Desorption in Gegenwart der Gasphase der Messung entzieht.

In Tabelle 4 sind Messungen über den Stickstoffisotopenaustausch zusammengestellt. Die Verfahrensweise bei diesen Messungen sei im folgenden beschrieben.

Die Filme Nr. 7, 8, 20, 21, 22 und 23 erfuhren keine besondere Vorbehandlung. Nach dem Aufdampfen erfolgte Erhitzen auf die jeweilige Meßtemperatur unter Abpumpen der Gasphase (vgl. Kap. 5.4.). Anschließend gelangte angereicherter Stickstoff über das Pipettensystem V7-VII in die Zelle. Bei Anfangsdrucken im 10^{-2} Pa-Bereich wurde er durch thermische Zersetzung angereicherten Natriumazids hergestellt, bei höheren Drucken wurde dieser angereicherte Stickstoff noch mit natürlichem Stickstoff verdünnt. Die Kugelschliffventile VK1 und VK2 waren während der Stickstoffeinwirkung auf den Eisenfilm geschlossen, die Ionisationsmanometer IM1 und IM2 waren abgeschaltet. Der Raum VK2 bis VK6 diente als Pipette für die Analyse der Gasphase, die alle 30 min. vorgenommen wurde. Bei höheren Drucken mußte der Bereich VK6, VK3, RK bei geschlossener Kapillare RK vor jeder Probenahme über VG7 und VG3 leergepumpt werden, damit Mischeffekte ausgeschlossen waren. Zur Durchführung der massenspektrometrischen Analyse vgl. Kap. 3.7.

Die Vorbehandlungen der Filme Nr. 9, 10, 11, 12, 14 und 15 unterscheiden sich darin, daß sie mit unterschiedlichen Sauerstoffmengen oxidiert wurden (vgl. Tabelle 5) und dann in diesem Zustand oder nach der Reduktion mit Wasserstoff untersucht wurden. Diese Oxidation erfolgte stets bei Raumtemperatur.

Tabelle 4 Zusammenstellung der durchgeführten Isotopenaustauschmessungen auf Eisenfilmen
bei Anwesenheit der Gasphase

Film Nr.	Temperatur [K]	Zeit [h]	Gasphase	Vorbehandlung	Isotopenaustausch U [%]	Anfangsdruck [Pa]
7	653	7,2	Stickstoff	-	0	$3 \cdot 10^{-2}$
8	653	7,6	"	-	0	$9,7 \cdot 10^{-2}$
9	653	2	"	Ox.	0	$9,2 \cdot 10^{-2}$
9	653	2,8	"	Ox. und red.	2,2	$9,6 \cdot 10^{-2}$
		5,0			2,2	
10	653	2,3	"	Ox.	0	$9,0 \cdot 10^{-2}$
10	653	7,3	"	Ox. und red.	1,7	$9,0 \cdot 10^{-2}$
		12,5			1,7	
11	653	3,2	"	Ox.	0	$9,0 \cdot 10^{-2}$
11	653	3,8	"	Ox. und red.	1,7	$9,0 \cdot 10^{-2}$
		14,0			1,7	
12	653	1,3	"	Ox. und red.	0	$9,0 \cdot 10^{-2}$
14	624	18	"	Ox. und red.	0	500
14	318	70	"	Ox. und red.	0	50
20	573	2	"	Ox. und red.	0	100
20	653	12	"	-	0,8	77
21	300, 400 500, 600	je 1 h	"	-	0	120
21	573	14	Stickstoff zu Wasserstoff 1:1	-	0,9	190
22	600	15	Stickstoff	-	0,3	95
23	300, 400 500, 600	je 1 h	"	-	0,2	2

Tabelle 5 Oxidation von Eisenfilmen

Film Nr.	Molek. O_2/cm^2	Z
9	$0,18 \cdot 10^{15}$	0,1
10	$1,8 \cdot 10^{15}$	1
11	$18 \cdot 10^{15}$	10
12	$180 \cdot 10^{15}$	100
14	$180 \cdot 10^{15}$	100
15	$180 \cdot 10^{15}$	100

Z ist die ungefähre Zahl der oxidierten Eisen-Atomlagen.

Die Reduktion umfaßte ein dreimaliges Einschleusen von ca. 300 Pa Wasserstoff im Abstand von 24 h. Über Nacht erfolgte bei 373 K die Einwirkung des Wasserstoffs, tagsüber wurde das entstandene Wasser aus Zelle und Kühlfallen nach Abpumpen des Wasserstoffs ausgeheizt. Nach dem Abkühlen der Apparatur war ein sehr gutes Vakuum von ca. $1,5 \cdot 10^{-8}$ Pa zu beobachten, was auf eine hohe Getterwirkung des frisch reduzierten Films schließen läßt. Nach Heizen der Zelle auf die jeweilige Meßtemperatur wurde unter dem angegebenen Druck der Isotopenaustausch gemessen.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt resumieren: Filme ohne Vorbehandlung zeigen unter den vorliegenden Bedingungen genauso wie nur oxidierte Filme keinen meßbaren Isotopenaustausch. Lediglich bei den oxidierten und anschließend reduzierten Filmen ergibt sich ab 653 K nach mehreren Stunden ein Austausch bis rund 2% des statistisch möglichen.

6.1.3. Desorptionen

Zur Analyse von heterogen-katalytischen Reaktionen gehören unter anderem das Studium der Adsorption aller an der Reaktion beteiligten Spezies, die Beobachtung der Teilchen im adsorbierten Zustand, sowie die Umkehrung der Adsorption, also die Desorption. Letztere wird ausgeführt durch Zufuhr von Energie, z.B. in Form von thermischer, elektrischer Energie, oder Lichtenergie. Die massenspektrometrische Analyse der Gasphase erfaßt die von der Oberfläche desorbierten Produkte neben den Edukten. Die Verdünnung der Produkte durch die Edukte hängt von der Desorptionsgeschwindigkeit der Produkte und dem Druck der Edukte ab. Damit das Anfangsgemisch der Edukte das desorbierende Produktgemisch in der UHV-Apparatur nicht verdünnt, ist es zweckmäßig, vor der Desorption die Gasphase abzupumpen.

Eine extrem niedrige Desorptionsgeschwindigkeit führt dazu, daß keinerlei Veränderung in der Gasphase zu messen ist. Trotzdem können an der Oberfläche fest adsorbierte Produkte entstanden sein.

Die Verfahrensweise richtet sich nach der Geschwindigkeit des Druckanstiegs während der thermischen Desorption. Ist er sehr rasch, so leitet man die Produkte bei geöffneten Ventilen VK2, VK4, VK6, VK5 am Massenfilter vorbei. Im anderem Falle wartet man bei geschlossenem VK1, VK2 ab, bis ein Druck in der Zelle erreicht ist, der auch Spezies in kleinen Konzentrationen zu messen erlaubt, und analysiert bei abgehängten Pumpen und offener Verbindung zwischen Zelle und Massenfilter. Kühlfallen dürfen von den desorbierenden Gasen nicht berührt werden. Zum Thema Desorption siehe auch die Kapitel 5.1. und 5.4.

Im Kapitel 6.1.1. ist die langsame Adsorption von Stickstoff auf Eisen beschrieben worden. Im folgenden werden Experimente behandelt, in denen dieser Stickstoff thermisch desorbiert wurde, wobei die obere Temperaturgrenze bei ca. 680 K lag. Abb. 27 zeigt das Ergebnis einer solchen Desorption. Die Vorgeschichte zu diesem Versuch bestand in der Adsorption von $3,2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereicherten Stickstoffs während 15 h bei 353 K. Anschließend wurde die restliche Gasphase abgepumpt und die Apparatur bei geschlossenem VK7 mit Ausnahme der Meßzelle ausgeheizt. Nach Abkühlen erfolgte die Registrierung des gezeichneten Desorptionsspektrums durch Photographieren vom Oszilloskop. Die mittlere Aufheizrate belief sich auf 45 K/min. Der Druck vor und nach der Desorption betrug $2,5 \cdot 10^{-7}$ Pa bzw. $4 \cdot 10^{-3}$ Pa, wobei die Diffusionspumpe P3 ständig abpumpete.

Der Ursprung des Wasserstoffs ist in den Kapiteln 5.1. und 5.4. diskutiert worden. Der Verlauf von P(28) weist bei 635 K einen Knick auf, was darauf zurückgeführt werden muß, daß oberhalb von 635 K merkliche Mengen Kohlenmonoxid vom Glas desorbiert werden. Diese Aussage wird gestützt durch die Beobachtung, daß vor dem Knick in der Kurve P(28) P(14) größer als P(12), hinter dem Knick P(12) größer als P(14) ist (vgl. Massenspektren von Stickstoff und Kohlenmonoxid in Kap. 5.6.).

Nur bei den höchsten Temperaturen sind P(29) und P(30) zu beobachten. P(29) ist sowohl dem Kohlenmonoxid als auch dem Stickstoff zuzuordnen, P(30) allein dem Stickstoff. Bei statistischem Gleichgewicht zwischen den Stickstoff-Isotopen sollte $P(29)/P(30) = 4,10$ betragen, während $P(28)/P(29)$ für Kohlenmonoxid einen Wert von ca. 100 hat. Tatsächlich nimmt das Verhältnis $P(29)/P(30)$ von 4 bei 650 K auf 7 bei 680 K zu, gleichzeitig

Intensitäten [WE]

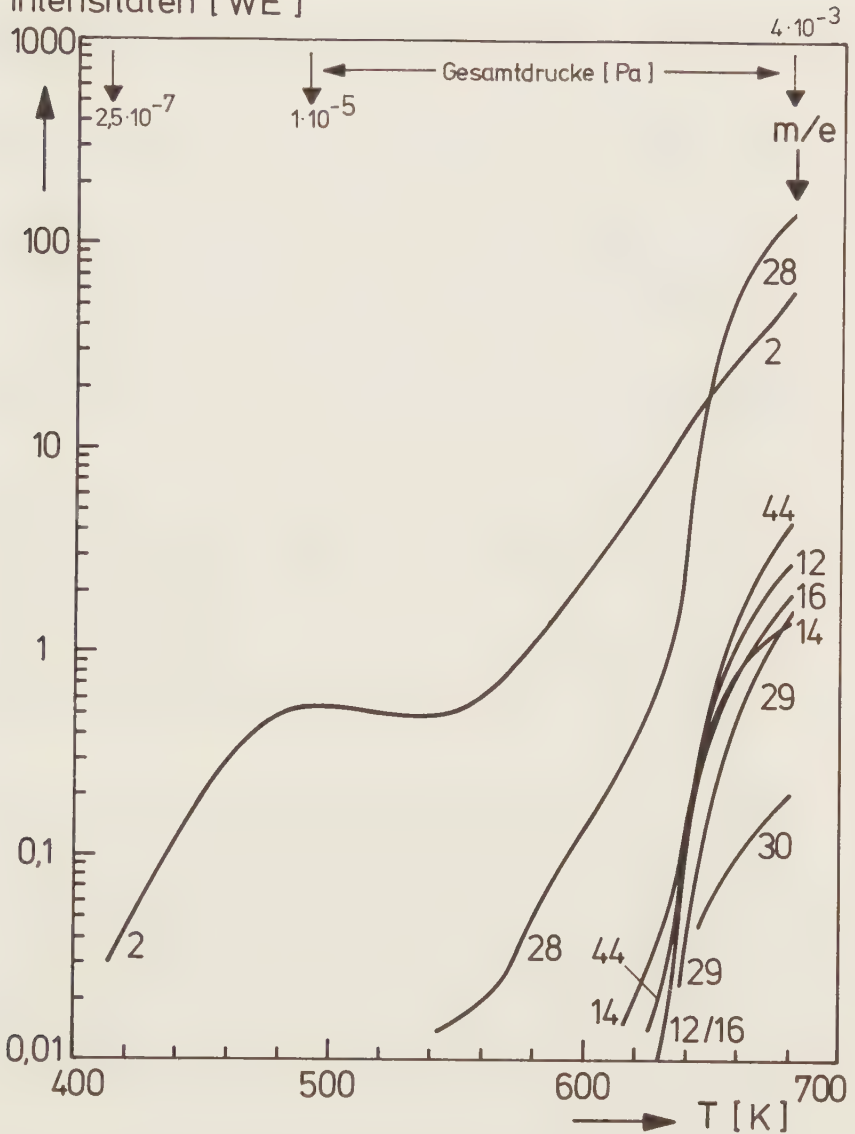


Abb. 27: Desorptionsspektrum von einem Eisenfilm nach Belegung mit $5,6 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff.

Dieser Film wurde vor der Desorption nicht oxidiert.

P(28)/P(30) von 150 auf 100 ab. Der Versuch läßt deshalb vermuten, daß Stickstoff ab 650 K im statistischen Gleichgewicht, d.h. zu 100% ausgetauscht, vom Eisenfilm meßbar desorbiert, daß aber oberhalb von 630 K diese Desorption wegen des Auftretens von Kohlenmonoxid nicht weiter verfolgt werden kann.

Die im Kapitel 6.1.1. behandelte irreversible Stickstoffadsorption dürfte nach diesem Ergebnis eine dissoziative Chemisorption sein, der Stickstoff also atomar gebunden vorliegen. Die hohe Desorptionstemperatur läßt auf eine starke Bindung zwischen Stickstoff und Eisen schließen. Will man die Desorption des rekombinierten Stickstoffs von der Kohlenmonoxid-Desorption trennen, so muß man versuchen, entweder die Eisen-Stickstoff-Bindung zu schwächen oder den Stickstoff durch Adsorption eines anderen Gases von der Eisenoberfläche zu verdrängen.

Es ist bekannt /80, 27, 28/, daß Stickstoff auf sauerstoffvergiftetem Eisen in weitaus geringerer Menge als auf reinem Eisen adsorbiert wird. Aus dieser Tatsache erwächst die Chance, präadsorbierten Stickstoff durch Zugabe von Sauerstoff aus den Adsorptionszuständen am Eisen in solche am Eisenoxid zu überführen. Aus diesen sollte der Stickstoff bei niedrigeren Temperaturen zu desorbieren sein, als das im Falle des reinen Eisens möglich ist. Fromm /29/ weist darauf hin, daß Stickstoff für gewöhnlich desorbiert wird, sobald der reaktivere Sauerstoff auf Übergangsmetalle mit präadsorbiertem Stickstoff trifft.

Vor der Durchführung dieses Experimentes mit angereichertem Stickstoff ist ein Kontrollversuch mit natürlichem Stickstoff angebracht, da es denkbar ist, daß aus dem zugegebenen Sauerstoff und den gebundenen Stickstoff-Atomen Stickoxid mit P(30) entsteht. Dann wäre keine Aussage über den Isotopenaustausch möglich. Ein entsprechender Versuch ließ jedoch keine Spur von P(30) erkennen. Bei der Desorption wurde aber von Anfang an ein wesentlich höherer P(28)-Partialdruck beobachtet, als bei dem vorstehend diskutierten Versuch ohne Oxidation, obwohl die adsorbierte Stickstoff-Menge etwa dieselbe war. Dies deutet darauf hin, daß sich die genannte Chance wahrnehmen läßt.

Somit hat man eine Methode zur Hand, um zu prüfen, ob auch unterhalb von 650 K ein Isotopenaustausch am Eisen stattfindet. Voraussetzung ist, daß Sauerstoff den Isotopenaustausch nicht beeinflußt. Dies wäre dann gegeben, wenn er den gegebenenfalls molekular adsorbierten Stickstoff beim Angriff auf das Eisen spaltet. Dieser Vorgang sollte jedoch ebenfalls zur Bildung

von Stickoxiden führen, die man bei der Desorption nachweisen könnte. Im erwähnten Vorversuch traten solche Produkte nicht auf.

Abb. 28 zeigt ein Desorptionsspektrum nach vorausgehender Adsorption von $9,4 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff bei 350 K während 11 h und anschließender Oxidation. Vor der Oxidation war abgepumpt und die Apparatur mit Ausnahme der Zelle ausgeheizt worden, so daß der Analysenteil einschließlich der Kühlfallen frei von Stickstoff-Anfangsgemisch war. Die Oxidation selbst erfolgte durch Zugabe von einer Monoschicht Sauerstoff bei Raumtemperatur. Der Druck vor und nach der Desorption belief sich auf $9 \cdot 10^{-6}$ Pa bzw. $3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Im Unterschied zu Abb. 27 sind P(29) und P(30) schon ab 420 K zu beobachten, und zwar im Verhältnis 4,1 durchgehend bis 680 K, was 100% Isotopenaustausch bedeutet. Das Verhältnis P(28)/P(30) liegt mit 9:1 erwartungsgemäß über dem des statistischen Gleichgewichts (4,1:1), weil dazu auch Kohlermonoxid beiträgt, das als Verunreinigung im Sauerstoff, im Eisenfilm, und im Glas enthalten ist, sowie Spuren natürlichen Stickstoffs aus dem Eisenfilm. Auch das im Spektrum feststellbare Kohlendioxid erhöht die Intensität von P(28). P(14) steigt parallel zu P(28), P(29) und P(30) an, P(12) dagegen nicht.

Stickstoff desorbiert also von anoxidiertem Eisen bei niedrigeren Temperaturen als von unverändertem Eisen.

Im nächsten Versuch wird aufgezeigt, wie man auch ohne Oxidation des Eisenfilms eine langsame Desorption des statistisch verteilten Stickstoffs bei relativ niedrigen Temperaturen nachweisen kann. Den Grundgedanken hierfür liefern die Isotopenaustauschmessungen in Kap. 6.1.2. Bei oxidiertem und anschließend reduziertem Eisen ließ sich bei 653 K nach mehreren Stunden ein Isotopenaustausch mit einem Umsatz von ca. 2% nachweisen. Findet keine dissoziative Adsorption statt, so sollte man überhaupt keinen Isotopenaustausch finden. Tritt er ein (bei dissoziativer Adsorption), so sollte er schließlich einen Umsatz von 100% erreichen. Wenn in den genannten Versuchen nach langer Zeit ein Umsatz von 2% gemessen wird, so kann das nur daran liegen, daß die Meßzeit noch zu kurz war, daß das desorbierte, sich auf dem Film im statistischen Gleichgewicht befindliche Gas von der noch nicht adsorbierten Menge in der Gasphase verdünnt wird. Dieser Fall wird immer dann eintreten, wenn eine extrem kleine Desorptionsgeschwindigkeit vorliegt und die Desorption zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

Intensitäten [WE]

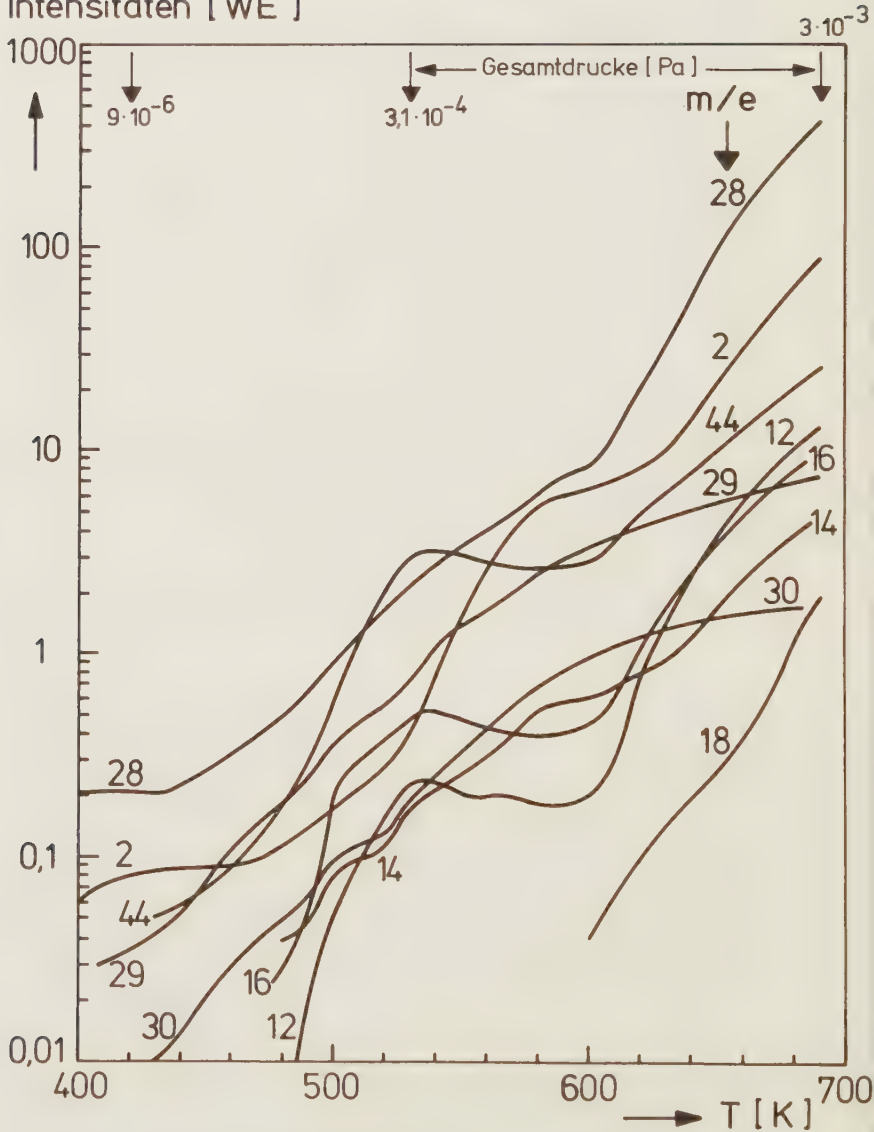


Abb. 28: Desorptionsspektrum von einem anoxidierten Eisenfilm nach Belegung mit $9,4 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff.

Die zugrunde liegende Desorptionsgeschwindigkeit gilt für die Messung des Isotopenaustausches in Gegenwart der Gasphase. Sie sollte aber auch gleich der Anfangsdesorptionsgeschwindigkeit sein, nachdem die Gasphase abgepumpt wurde. Das nachfolgende „Gasen“ des Films in die von den Pumpen abgetrennte Zelle führt dann zu einem Druckanstieg, weil sich ein neues Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht ist an einen bestimmten Gleichgewichtsdruck, der sich nach einiger Zeit einstellen sollte, gebunden. Die Gasphase sollte aus statistisch verteiltem Stickstoff bestehen.

Vor der Durchführung dieser isothermen Desorption muß die Apparatur mit Ausnahme der Zelle (VK7 geschlossen) nach dem Abpumpen ausgeheizt werden, um einer Vermischung des desorbierenden Stickstoffs mit dem Anfangsisotopengemisch, das im Restgas vorhanden sein könnte, vorzubeugen.

Ein nicht vorbehandelter Eisenfilm wurde mit angereichertem Stickstoff der Zusammensetzung $P(28):P(29):P(30) = 3,20:2,20:1$ bis zu einer Bedeckung von $5,2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² bei 373 K während 12 h belegt, wie aus der Druckdifferenz bei der Adsorption festgestellt wurde. Nach Schließen von VK7 wurde die Apparatur 2 h lang unter ständigem Abpumpen ausgeheizt, und während 1 h abgekühlt. Dann wurde VK7 geöffnet und auch die über dem Film stehende Gasphase bei Raumtemperatur entfernt, bis ein Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Pa erreicht war. Mit Widerstandsmessungen wurde von Richter /23/ nachgewiesen, daß dieses Abpumpen zu keiner nennenswerten Verringerung der Belegung führt. 30 min. nach Schließen von VK1 erreichte der Druck bei 373 K einen Wert von $1,3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Das Massenspektrum zu diesem Zeitpunkt ist in Abb. 29 dargestellt. Nach erneutem Abpumpen wurde die Zelle auf 509 K geheizt und der Versuch wiederholt. Nun stieg der Druck nach 30 min. auf $2,0 \cdot 10^{-5}$ Pa. Die Spektren zeigen ein Verhältnis $P(29)/P(30)$ von 4,1.

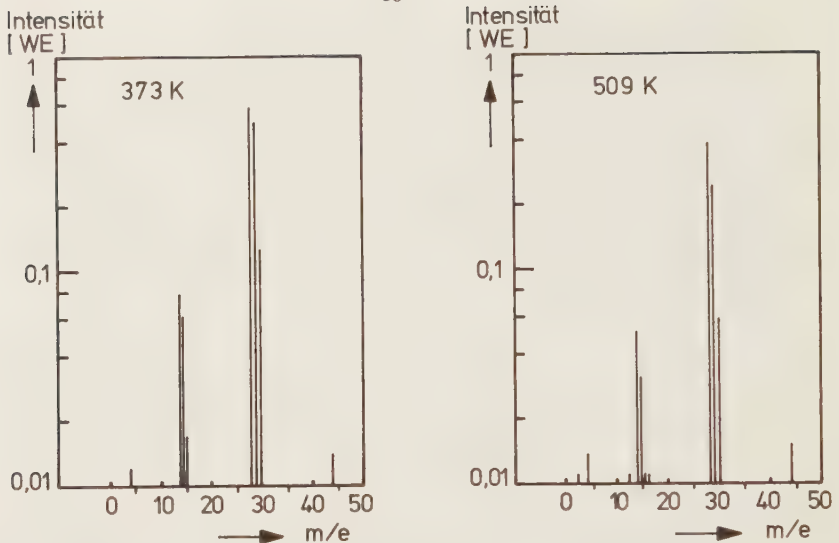


Abb. 29: Massenspektren bei der isothermen Desorption von einem mit angereicherten Stickstoff belegten Eisenfilm.

Für P(29) und P(30) kommen keine anderen Substanzen als Stickstoff in Frage. Infolgedessen liegt in beiden Versuchen ein Isotopenaustausch von 100% vor.

6.1.4. Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird das Verhalten des Stickstoffs auf reinem Eisen einschließlich reduziertem Eisenoxid besprochen.

Da in die Untersuchungen zur heterogenen Katalyse zahlreiche Variable eingehen, ist es geboten, beim Vergleich der eigenen Ergebnisse mit jenen anderer Autoren auch deren Versuchsbedingungen in die Diskussion mit einzubeziehen.

Die Tabelle 6 gibt einen Überblick über diese Arbeiten.

Aus Isotopenaustauschmessungen haben Emmett /30/, Taylor /31/, Schulz und Schaefer /19/, Ozaki /32, 33/, Takezawa /34/, Schulz-Ekloff /35/ sowie Borekskov /36/ geschlossen, daß Stickstoff bei Temperaturen über 400 K auf dem von ihnen verwandten Eisen (siehe Tabelle 6) in atomarer Form adsorbiert ist. Ebenfalls auf eine mit Stickstoffatomen bedeckte Eisenoberfläche folgerten Trapnell /37/ aus der $p^{1/2}$ -Abhängigkeit der langsamen Stickstoffad-

Tabelle 6: Zusammenstellung von Veröffentlichungen über das System
Stickstoff/Eisen

Zitat	Autor	Form des Eisens	UHV-Apparatur	Temperatur [K]	Druck [Pa]
19	Schaefer	Pulver	/	573-673	$2,7 \cdot 10^2$ - $2,7 \cdot 10^3$
23	Richter	Film	+	77-273	bis 0,1
24	Ponec	Film	+	78-273	2,67
29	Fromm	Film	+	77-400	10^{-8} - 10^{-2}
30	Emmett	/	/	623-773	/
31	Taylor	Pulver	/	RT-998	/
32	Ozaki	Pulver	/	653	$4,76 \cdot 10^4$
33	Ozaki	Pulver	/	623	$4,67 \cdot 10^4$
34	Takezawa	Pulver	/	624-706	/
35	Schulz-Ekloff	Pulver	/	623	$2,7 \cdot 10^2$ - $2,7 \cdot 10^3$
36	Boreskov	/	/	583-673	$6 \cdot 10^2$ - $2 \cdot 10^3$
37	Trapnell	Film	/	90-373	1,33
38	Grabke	Folie	/	973-1273	$0-1 \cdot 10^5$
39	Roberts	Film	+	85-290	$1,33 \cdot 10^{-4}$ - $1,33 \cdot 10^2$
41	Wedler	Film	+	77-400	$1,33 \cdot 10^{-2}$
43	Tompkins	Film	/	295	13,3
45	Hensel	Pulver	/	498-673	$1,33 \cdot 10^{-2}$ - $5,33 \cdot 10^4$
46	Fromm	Film	+	77-400	$1,3 \cdot 10^{-8}$ - $1,3 \cdot 10^{-1}$
47	Ertl	Einkristall	+	135-1000	$5,3 \cdot 10^{-2}$
49	Taylor	Pulver	/	/	$3,4 \cdot 10^4$ u. 10^5
50	Boudart	Pulver	/	491-575	
51	Emmett	/	/	403-623	$1,01 \cdot 10^5$
54	Schmidt	Eisenspitze	+	/	einige 10^{-2}

sorption, und Grabke /38/ aus der Kinetik der Nitrifizierung von Eisenfolien. Inwiefern gibt es nun Hinweise auf eine dissoziative Adsorption des Stickstoffs auf Eisen aus den eigenen Messungen?

Die Adsorptionmessungen lassen hierfür indirekte Schlüsse zu. Sie wurden unter den nahezu gleichen Bedingungen durchgeführt wie bei Richter /23/, Ponc /24/ und Roberts /39/ an polykristallinen Eisenfilmen. Der zeitliche Ablauf der Adsorption wurde über Druckmessungen verfolgt. Wie aus Abb. 23 hervorgeht, wird bei 273 K in Übereinstimmung mit Richter eine langsam verlaufende Adsorption gefunden. In der vorliegenden Arbeit lag das Schwergewicht auf der Druckmessung, in den Arbeiten von Richter und Ponc auf der Widerstandsmessung und der Bestimmung der Änderung des Austrittspotentials.

Ganz im Gegensatz zu den Versuchen bei 273 K verlaufen Druck- und Widerstandsänderungen bei 77 K, wie aus den Untersuchungen von Richter und Ponc hervorgeht, sehr schnell. Auch ist die innerhalb vergleichbarer Meßzeiten erreichbare Belegung bei 77 K wesentlich größer als bei 273 K. Ponc /24/ führte darüberhinaus einen Versuch bei 200 K durch, der eine schnelle Widerstandsänderung bei der Zugabe ergab, jedoch gefolgt von einer anschließenden langsamen Änderung wie bei 273 K.

Es hat also den Anschein, als ob bei tiefen und hohen Temperaturen völlig unterschiedliche Prozesse ablaufen und daß gerade bei 200 K beide Prozesse beobachtbar sind. Handelte es sich um ein und denselben Prozeß, so wäre nicht zu verstehen, daß er mit steigender Temperatur langsamer verlief.

Auf unterschiedliche Prozesse, die zur Bildung unterschiedlicher Spezies führen, weisen auch die Ergebnisse von Messungen der Änderung des Austrittspotentials hin. So fanden Richter /23/ und Ponc /24/ übereinstimmend bei 77 K eine Erniedrigung und bei 273 K bzw. 288 K eine Erhöhung des Austrittspotentials. Bei 193 K stellten Karpinski und Palczewska /40/ fest, daß anfänglich eine Erniedrigung, nachfolgend eine Erhöhung des Austrittspotentials eintritt, was in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ponc bezüglich der Widerstandsänderung bei 200 K steht. Der bei 77 K adsorbierte Stickstoff ist nach den Versuchen von Richter positiv, der durch die langsame Adsorption gebundene Stickstoff nach den Versuchen von Ponc negativ polarisiert.

Zur Bestimmung der Zahl der verschiedenen Spezies und zur Abschätzung ihrer Bindungsstärke bieten sich Desorptionsspektren an, wie sie von Wedler, Borgmann und Geuß /41/ mitgeteilt wurden. Nach Vollbelegung bei 77 K ergeben sich danach zwei relativ schwach gebundene Zustände γ und

β_1 (in $/24/\alpha$ genannt), und ein fester gebundener Zustand β_2 (in $/24/\beta$ genannt). Außerdem existiert nach /41/ ein selbst bei 77 K reversibel adsorbierter ϑ -Zustand. Aus dem Versuch bei 200 K schließt Ponec, daß die Form β_1 sich langsam in eine fest gebundene Form umwandelt, $N_2(\beta_1)$ somit einen Precursor-Zustand für irreversibel gebundenen Stickstoff darstellt. Bei 77 K und 273 K läßt sich diese Umwandlung nicht beobachten.

Während der in den Tieftemperatur-Zuständen adsorbierte Stickstoff bei Temperaturerhöhung abgepumpt werden kann, was eine reversible Widerstandsänderung bewirkt, ist die Hochtemperaturform irreversibel gebunden. Die eigenen Isotopenaustauschmessungen bestätigen durch das Ausbleiben jeglichen Umsatzes bei 273 K bis 600 K die Irreversibilität der Adsorption des Stickstoffs in diesem Temperaturbereich.

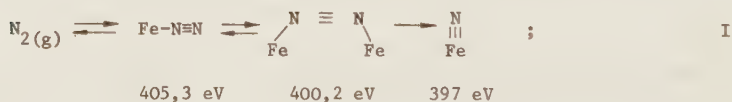
Weiteren Aufschluß über die Art der adsorbierten Spezies liefern die Adsorptionswärmen. Die differentielle Adsorptionswärme ist im Bereich des γ -Zustandes (21 kJ/mol) von der Belegung unabhängig /41/, nimmt dann aber mit zunehmender Belegung bei der Ausbildung des ϑ -Zustandes auf die Kondensationswärme des Stickstoffs von 5,4 kJ/mol ab. Diese Stickstoffspezies sind mit Sicherheit in molekularer Form adsorbiert. Aus den Desorptionsspektren lassen sich für die Zustände β_1 und β_2 Adsorptionswärmen von 42 kJ/mol bzw. 71 kJ/mol abschätzen /41/.

Für den bei 273 K auf Eisenfilmen adsorbierten Stickstoff liegen nur ältere kalorimetrische Messungen vor, die nicht unter UHV-Bedingungen ausgeführt worden sind. Beeck /42/ teilt eine anfängliche Adsorptionswärme von 184 kJ/mol, Tompkins /43/ eine solche von 293 kJ/mol und Brennan /44/ 167 kJ/mol mit. Diese hohen Werte deuten auf eine sehr feste Bindung hin, wie sie nur bei atomarer Adsorption des Stickstoffs entstehen kann. Aufgrund der neueren Erkenntnis, daß die Stickstoff-Adsorption bei 273 K unter UHV-Bedingungen so langsam verläuft, daß eine kalorimetrische Messung mit den heutigen Methoden kaum möglich sein dürfte, sollten die genannten Werte jedoch mit Vorsicht zur Diskussion gestellt werden.

An technisch reinem Eisen hat Hensel /45/ für die Stickstoffadsorption bei 573 K bis 673 K und 10^{-2} Pa bis 1 Pa Adsorptionswärmen von 58 bis 71 kJ/mol gefunden. Diese Werte liegen noch weit unterhalb der ohne UHV-Bedingungen an Filmen gemessenen und dürften bestätigen, daß die Stickstoffadsorption sehr stark von der Vorbehandlung des Adsorbens abhängt.

Auch in der Haftwahrscheinlichkeit unterscheiden sich molekular und atomar adsorbierter Stickstoff. Die eigenen Werte liegen je nach der Belegung mit Stickstoff oberhalb Raumtemperatur zwischen $S = 0,5 \cdot 10^{-8}$ und $36 \cdot 10^{-8}$, während Fromm /46/ bei 77 K für die Anfangshaftwahrscheinlichkeit nahezu den Wert 1 findet, gefolgt von einem Abfall auf $1 \cdot 10^{-4}$ bei Annäherung an die Monoschicht. Fromm kann jedoch mit seiner Apparatur kleinere Werte als $1 \cdot 10^{-4}$ nicht messen, so daß er keine detaillierten Angaben über die Adsorption bei Raumtemperatur machen kann. Im Falle dissoziativer Adsorption deutet er Anfangswerte von S kleiner als 1 als Konsequenz einer Aktivierungsenergie zwischen dem molekularen Precursor-Zustand und dem atomaren Zustand /29/. Ertl /47/ erhält für S bei der Stickstoff-Adsorption auf Fe (100) für die Belegung $\theta \rightarrow 0$ Werte, die zwischen 383 K und 743 K von $0,5 \cdot 10^{-7}$ auf $2,5 \cdot 10^{-7}$ ansteigen. Mit steigender Belegung nehmen seine S -Werte ab. Beide Beobachtungen stehen qualitativ in Einklang mit den eigenen Befunden (Tab. 2). Die weiteren Ergebnisse, die Ertl /47/ aus AES-, LEED-, UPS-, TDS-, und Austrittspotentialmessungen gewinnt, bestätigen, daß oberhalb Raumtemperatur atomare Adsorption auf Fe (100) und Fe (111) stattfindet.

Einen Precursor-Zustand für dissoziativen Stickstoff auf Eisenfilmen macht neben Poncic auch Roberts /39/ wahrscheinlich. Aus seinen XPS- und UPS-Ergebnissen leitet er mögliche Schritte zur Bildung des fest gebundenen Stickstoffs ab:



Nach Roberts ist der Wert von 397 eV für $(\text{N}^{\ominus})_{\text{ad}}$ repräsentativ, also für negativ zum Vakuum hin polarisierten atomar gebundenen Stickstoff. In den älteren Arbeiten halten z.B. Joris und Taylor /31/ die Entstehung des atomaren Zustands über molekular gebundene Zwischenstufen für möglich.

Richter ermittelt aus dem Widerstandsverlauf bei 273 K eine Kinetik 1. Ordnung in Übereinstimmung mit der Auswertung des Druckverlaufs bei der eigenen Messung (Abb. 26).

Die aus der Adsorption mit Temperaturwechsel erhaltene Aktivierungsenergie von ca. 5 bis 9 kJ/mol ist mit Ergebnissen anderer Autoren gut zu vergleichen, wenn man die Belegung von ca. 10^{12} bis 10^{13} Molek/cm² berücksichtigt, was $\theta \approx 0,001$ bis 0,01 entspricht. Aus Auger-Spektroskopie- und LEED-Ergebnissen erhielt Ertl /47/ auf Fe (100) eine stark von der Belegung abhängige Aktivierungsenergie (Abb. 30). Die Extrapolation dieser Geraden auf $\theta = 0$ führt genau in den Bereich der eigenen Werte, obwohl es sich hier um polykristalline Filme handelt.

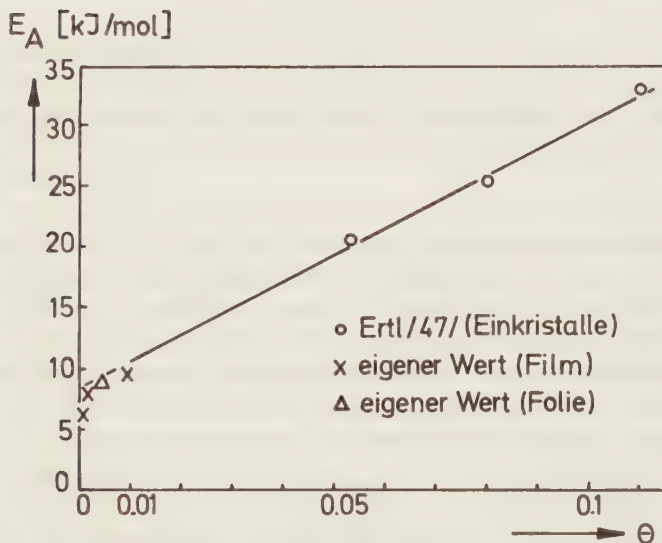


Abb. 30: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für die Stickstoffadsorption auf Eisen vom Belegungsgrad θ .

Im Vergleich dazu fanden Scholten et al. /28/ relativ hohe Aktivierungsenergien für die Stickstoffadsorption an einem einfach promotierten Katalysator ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$). Auch hier nahm E_A mit steigender Bedeckung θ zu, und zwar bis auf 96 kJ/mol. Die Extrapolation auf $\theta = 0$ ergab 22 kJ/mol.

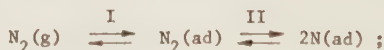
Eine Erklärung für die Belegungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie bietet sich in der Theorie von H.S. Taylor über die aktiven Zentren an /48/. Bei der Adsorption werden zuerst Plätze der höchsten Adsorptionswärme, bei niedrigster Aktivierungsenergie besetzt. Mit zunehmender Belegung müssen dann auch die energetisch ungünstigen Plätze in Anspruch genommen werden.

Die Erwähnung eines mit Al_2O_3 versetzten Eisenkatalysators ist an dieser Stelle durchaus zu vertreten, weil zwischen ihm und reinem Eisen keine gravierenden Unterschiede bezüglich der Adsorption von Stickstoff bestehen.

Nachdem zwischen Eisenfilmen und technischem Eisen Unterschiede bei der Adsorptionswärme und der Aktivierungsenergie festgestellt wurden, soll im folgenden Abschnitt die Frage behandelt werden, ob auch beim Stickstoff-Isotopenaustausch ein abweichendes Verhalten festzustellen ist.

Ozaki und Morikawa /32/ verwendeten unpromotiertes Eisen, hergestellt aus Eisenoxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 673 K/20 Tage, mit einer Oberfläche von $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ zur Messung des Isotopenaustausches. In einer Strömungsapparatur wurde angereicherter Stickstoff unter einem Druck von $4,76 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ präadsorbiert, anschließend natürlicher Stickstoff zugegeben und die Verdrängungsreaktion, sowie der Austausch in Abhängigkeit von der Zeit bei 623 K und 653 K gemessen. Von der Verdrängungsreaktion ist molekular adsorbierter Stickstoff betroffen, von der Austauschreaktion atomar gebundener. Das Ergebnis war, daß in 1h 80% des präadsorbierten Stickstoffs bei 653 K verdrängt wurde, und gleichzeitig über 20h ein sehr gut meßbarer Isotopenaustausch ablief. Bei 623 K war der Austausch zu langsam, um beobachtet zu werden und die Verdrängung erfaßte bei dieser Temperatur etwa 90% in 5h.

Die Autoren schlossen daraus, daß bei 623 K fast der ganze präadsorbierte Stickstoff undissoziiert vorlag. Der Austausch sollte den Autoren zufolge über die Gleichgewichte



verlaufen, wobei Schritt I schneller als II das Ergebnis der kinetischen Auswertung war.

Die eigenen Messungen lagen im selben Temperaturbereich (vgl. Tab. 4), jedoch bei wesentlich niedrigeren Drucken. Hinweise auf einen Verdrängungseffekt ergaben sich bei den Isotopenaustauschmessungen nicht. Auch das Abpumpen der Gasphase im Druckbereich von 10^{-2} Pa wies nicht auf eine Desorption molekular gebundenen Stickstoffs hin, wie sich aus den Richterschen Widerstandsmessungen ergibt. In Gegenwart der Gasphase war ein Isotopenaustausch am reinen Film überhaupt nicht, am oxidierten, dann reduzierten Film zu einem sehr geringen Umfang nachzuweisen. Die isotherme Desorption von Stickstoff im statistischen Gleichgewicht nach Entfernen der Gasphase zeigt aber, daß es sich hier nur um ein Nachweisproblem handeln kann. Es spricht deshalb nichts dagegen, auch für die Adsorption von Stickstoff auf Eisenfilmen in einer UHV-Apparatur Ozakis Mechanismus zugrunde zu legen. Die Menge des in molekularer Form adsorbierten Stickstoffs dürfte so gering sein, daß sie sich dem Nachweis entzieht. Aufgrund der gefundenen relativ niedrigen Umsatzergebnisse ist anzunehmen, daß die Gleichgewichtseinstellung kinetisch gehemmt ist.

Es wäre nun zu klären, warum an pulverförmigem Eisen und technischen Katalysatoren der Stickstoffisotopenaustausch bei vergleichbaren Temperaturen leichter erfolgt als an den Eisenfilmen in der vorliegenden Arbeit. Hierzu sei zunächst auf eine Problematik bei der Messung in Glasapparaturen hingewiesen. Nach aller Erkenntnis beeinträchtigen reversible Katalysatorgifte (z.B. Wasser, Sauerstoff), und noch stärker irreversible (z.B. Schwefelverbindungen) die Reaktionsgeschwindigkeit bereits in kleinen Konzentrationen. Damit beschäftigen sich zahlreiche Arbeiten, wie etwa Schulz und Schaefer /19/, die den Stickstoffisotopenaustausch unterdrücken, indem sie einen gut reduzierten, pulverförmigen, unpromotierten Kontakt bei 648 K über Nacht im Vakuum in einer Glasapparatur aufbewahren. Das Restgas bestand hauptsächlich aus Wasserdampf.

Den Einfluß von Wasser und Sauerstoff auf die Kinetik von Ammoniaksynthese (eine Übersicht gibt Hensel /45/) und Stickstoffisotopenaustausch untersuchten zahlreiche Autoren. Allgemein wird festgestellt, daß Anwesenheit von Sauerstoff die Geschwindigkeit von Stickstoffadsorption /80, 27, 28/, Isotopenaustausch /19, 30/ und Ammoniaksynthese /45, 48/ absenkt. Sauerstoff macht sich bereits im Falle einer unvollständigen Reduktion von Eisenoxid bemerkbar. Der Rest-Sauerstoff kann aus dem Oxid selbst, oder aus verunreinigtem Wasserstoff stammen. Taylor und McGeer erhielten deutlich abgestufte Geschwindigkeiten für den Stickstoffisotopenaustausch, wenn Wasserstoff unterschiedlicher Sauberkeit eingesetzt wurde /49/. Bei den eigenen Messungen kann

man diese Komplikation ausschließen, da zur Reduktion oxidierten Filme nachgereinigter Wasserstoff erst durch ein Palladium-Röhrchen, und dann über 4 Kühlfallen in die Zelle eingeschleust wird. Eine unvollständige Reduktion der Eisenfilme ist jedoch nicht absolut auszuschließen, da insgesamt nur ca. 40 h lang bei 373 K und ca. 200 Pa reduziert wurde. Dies ist wenig im Vergleich mit 100 h bei 673 K in /50/, mehrere Tage bei 773 K in /30/, 400 h bei 633 K bis 773 K in /51/ usw. Andererseits wurde, wie aus Tab. 4 hervorgeht, wenn überhaupt in Gegenwart der Gasphase, dann gerade an den oxidierten und anschließend reduzierten Filmen ein Isotopenaustausch festgestellt.

Des weiteren ist in Tab. 4 ein Versuch (Film Nr. 21) mit $N_2/H_2 = 1:1$ aufgeführt. Aus dem Ergebnis von 0,9% Austausch nach 14 h bei 573 K kann man schließen, daß der Austausch durch die Gegenwart des Wasserstoffs an reinem Eisen nicht beschleunigt wird. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Befund von Schulz und Schäfer /19/. In den Fällen einer Beschleunigung des Austausches einerseits /31/, oder der Stickstoffadsorption andererseits /52/, vermutet Emmett /in 19/ eine unvollständige Reduktion des Eisenoxids. Das Ausbleiben der Beschleunigung bei der eigenen Messung spricht in diesem Sinne gegen eine reversible Vergiftung durch Wasser oder Sauerstoff.

Der Befund, daß der Isotopenaustausch nach mehreren Stunden nur auf ca. 2% ansteigt, ist demnach wohl nicht auf Verunreinigungen, sondern auf die feste Adsorption des atomaren Stickstoffs mit entsprechend niedriger Desorptionsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die Möglichkeit einer zunehmenden Vergiftung des Eisenfilms bei längerem Stehen bei 653 K kann nicht ausgeschlossen werden.

Die eigenen Messungen stehen nicht nur mit den direkt vergleichbaren Studien von Richter /23/ und Ponc ²/24/ in gutem Einklang, sondern auch mit den Ergebnissen, die Ertl an Eisen-Einkristallen im UHV angibt. Die Übereinstimmung der Werte für die Haftwahrscheinlichkeit und die Aktivierungsenergie wurde bereits erwähnt. Des weiteren beobachtet Ertl /47/ einen Isotopenaustausch nur bei der Desorption, die bei ihm merklich ab 750 K einsetzt. Bei niedrigeren Temperaturen kann er hingegen wegen der kleinen Oberfläche der Probe von einigen Quadratzentimetern überhaupt keine Desorption des statistisch verteilten Stickstoffs nachweisen. Bei der eigenen Apparatur kommt das für den Nachweis kleiner Mengen äußerst günstige Verhältnis des Volumens von Meß- und Analysenteil zur Filmoberfläche von 3 l zu 515 cm² voll zum Tragen.

Demnach scheint sichergestellt zu sein, daß die eigenen Ergebnisse charakteristisch sind für die Stickstoffadsorption auf reinem polykristallinem Eisen unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Die davon im wesentlichen nur in quantitativer Hinsicht abweichenden Befunde an Pulvern und technischen Katalysatoren dürften auf deren besonderen strukturellen und chemischen Eigenschaften beruhen.

Es sei nun noch einmal auf die Art der auf der Oberfläche des reinen Eisens vorhandenen Stickstoffspezies eingegangen. Es ist eine Ermessensfrage, welchen Befund man als direkten, und welchen man als indirekten Beweis für das Vorhandensein oder Nicht-Vorhandensein einer bestimmten Spezies betrachtet. Zu den direkten Beweisen gehören nach Ansicht des Verfassers Methoden, bei denen ohne Zufuhr von hoher Energie Teilchen von der Oberfläche desorbiert und massenspektroskopisch identifiziert werden. Diese in der vorliegenden Arbeit angewandte Meßmethode greift in die Chemie, die sich an der Katalysatoroberfläche abspielt, nicht ein. Aus den Ergebnissen der in dieser Weise durchgeführten Desorptionsmessungen in Kap. 6.1.3. bleibt kein anderer Schluß übrig, als der, daß Stickstoff bei Drucken unter 10^{-1} Pa oberhalb Raumtemperatur auf Eisenfilmen zu 100% atomar adsorbiert ist. Wenn daneben molekularer Stickstoff nicht abpumpbar vorhanden wäre, dann könnte nicht dieser vorausberechnete Wert für das statistische Gleichgewicht erreicht werden. Sowohl die Desorption bei 680 K (Abb. 27), als auch die Desorption nach Oxidation des Films (Abb. 28), und die isotherme Desorption nach Abpumpen des Gasphase (Abb. 29) beweisen direkt die Existenz von atomarem Stickstoff. Besonders der letztgenannte Versuch zeigt zum ersten Mal ohne Beeinflussung der Filmoberfläche durch irgendeine Meßmethode, daß auch bei relativ niedrigen Temperaturen eine Dissoziation des Stickstoffs am Eisenfilm eintritt.

Die Hinweise von Richter /23/, Ponec /24/ und Palczewska /40/ aus Widerstands- und Austrittspotentialmessungen sind dagegen mehr von indirekter Art, und Roberts /39/ bearbeitet die Oberfläche zum Nachweis der Stickstoffspezies mit Röntgen- und UV-Strahlen.

Einen ähnlichen direkten Beweis für die Existenz bestimmter Stickstoffspezies stellt das oben erwähnte Experiment von Ozaki dar. Nicht nur er, sondern auch die Autoren Brill /53/, Schmidt /54/ und Takezawa /51/ fordern jedoch die Anwesenheit von molekularem Stickstoff an der Oberfläche des von ihnen untersuchten Eisens in bestimmten Druck- und Temperaturbe-

reichen. Zum Beispiel behindert nach Takezawa /51/ Stickstoff, der oberhalb von 708 K präadsorbiert wurde, die Adsorption von Kohlenmonoxid bei 78 K nicht, während im Falle der Präadsorption zwischen 403 K und 573 K eine beträchtliche Inhibierung eintritt, die der Autor auf molekular adsorbierten Stickstoff zurückführt.

Sicherlich ist die Stabilität des oben erwähnten molekular adsorbierten Precursor-Zustandes eine Funktion der Belegung und somit auch eine Funktion des Stickstoffdrucks. Das zeigt sich auch, wenn man die eigenen Ergebnisse mit denen von Hensel /45/ vergleicht. Ein Teil des von ihm bei Temperaturen von 573 K bis 673 K und Drucken zwischen 10^{-2} Pa und $4 \cdot 10^4$ Pa auf reduziertem Magnetit adsorbierten Stickstoffs läßt sich bei 673 K abpumpen, der Rest bleibt adsorbiert. Dieser führt zu einer Belegung, die vergleichbar ist mit den eigenen Werten für atomare Adsorption. Der reversible Anteil dürfte vornehmlich molekular gebunden sein. Seine Existenz ist, wie aus der Abpumpbarkeit folgt, auf die Anwendung des wesentlich höheren Drucks von $4 \cdot 10^4$ Pa zurückzuführen.

6.2. Meßergebnisse bei Natriumfilmen

Mit Hilfe der Natriumquelle wurden Natriumfilme bei 77 K und bei RT hergestellt. Bevor die Meßergebnisse zur Sprache kommen, sollen die beim Herstellen der Filme gemachten Beobachtungen diskutiert werden. Der Natriumionenstrom I_{Na} (vgl. Kap. 2.3.) hängt ab von

1. dem Potential zwischen der Goldanode im Natriumnitrat und der Kathode.
2. der Temperatur des von Natriumionen durchwanderten Glases. Sie wird gleich der des Natriumnitrats angenommen.
3. der Wandstärke des von den Natriumionen durchwanderten Glases. Bei den durchgeführten Versuchen wurde die Dicke der Glaswand der Natriumquelle von ca. 1 mm nicht variiert.
4. der Temperatur der Kathode. Bei kalter Kathode ist $I_{Na} \approx 0$.

Zunächst wird der Beweis erbracht, daß der in der Meßanordnung (Abb. 6) mit I_{Na} bezeichnete Strom tatsächlich ein Natriumionenstrom ist. Hierzu wurde die Temperaturabhängigkeit dieses Stromes bei vorgegebenen Spannungen von 300 V bzw. 520 V gemessen. Aus der Auftragung von $\ln I_{Na}$ gegen $1/T$ in Abb. 31 ergeben sich Geraden, aus deren Steigung man die Aktivierungsenergie für die elektrische Leitfähigkeit im Duranglas der Natriumquelle mit 62,1 kJ/mol berechnet. Der Strom folgt somit dem Zusammenhang

$$I = I_0 \cdot e^{-E_A/RT}; \quad (\text{Rasch-Hinrichsen Gesetz}) / 2/$$

Der gefundene Wert liegt in der für Ionenleitung in Gläsern typischen Größenordnung. Nach Scholze /55/ sind für die Ionenleitung in den üblichen Silicatgläsern etwa 80 kJ/mol, und für halbleitende oxidische Gläser etwa 10 kJ/mol zu erwarten. Nach Holland /56/ ist das Natriumion im Borosilicatglas das am leichtesten bewegliche Kation (Zusammensetzung vgl. Kap. 2.). Im vorliegenden Falle ist also der gemessene Strom I_{Na} in der Anodenstrecke als Natriumionenstrom zu betrachten. Auf Grund des K_2O -Gehaltes von 0,6% kann ein geringer Kaliumionenstrom nicht ausgeschlossen werden.

Die beobachtete Abhängigkeit dieses Stromes von der Temperatur der Kathode läßt sich dadurch erklären, daß mit zunehmender Zahl von Glühelctronen, die den Stromkreis schließen /57/ eine steigende Zahl von Natriumionen auf der Vakuumseite der Natriumquelle neutralisiert wird. Die Natriumatome verdampfen von deren Oberfläche (vgl. die Dampfdruckkurve von Natrium in Abb. 32), und schlagen sich auf der kalten Zelleninnenwand als Film nieder. Dieser ist in dünnen Schichten blaurot gefärbt, und erhält erst bei größeren Mengen aufgedampften Natriums metallischen Glanz (siehe auch

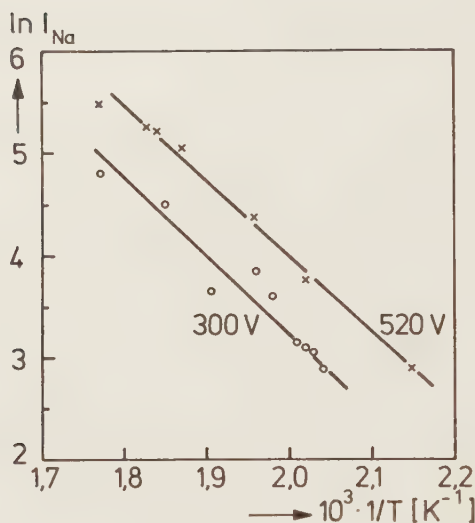


Abb. 31: Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für die elektrische Leitfähigkeit im verwendeten Duranglas.

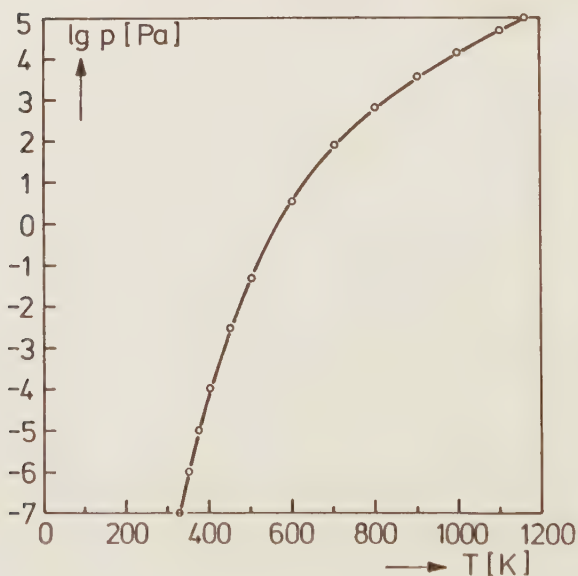


Abb. 32: Dampfdruckkurve von Natrium.

Nach /62/ aus Tabellenwerten aufgetragen.

Gmelin /58/).

Die Elektrolyse folgt den Faradayschen Gesetzen /81/, so daß man aus den Meßdaten des Stromes I_{Na} und der Zeit auf die umgesetzte Natriummenge schließen kann (vgl. Kap. 4.7.).

Die auf der Duranglas-Oberfläche kondensierten Natriumfilme wiesen generell eine relativ hohe chemische Unbeständigkeit auf. Dies äußerte sich während der Messungen in einem hohen Wasserstoffpartialdruck und auch darin, daß die Natriumfilme nach einer Meßzeit von einigen Stunden bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur offensichtlich an Substanz verloren hatten. Einige Filme waren nach der Messung vollständig verschwunden. Nach Gmelin /58, 59/ werden Gläser von Natrium angegriffen, wobei Pyrex-(Duran)-Glas zu den widerstandsfähigsten Glassorten gehört. Bei höherer Temperatur färbt sich dieses Glas braun, was bei der Zersetzung von Natriumazid in der Ampulle auch tatsächlich beobachtet wurde. Nach Aufdampfen von 12 Natriumfilmen, die einer Gesamtmenge von etwa 60 mg Natrium entsprachen, war in der mit Wasser ausgespülten Meßzelle ein gelb-brauner Farbton zu erkennen. In der Annahme, daß nach Eindiffundieren größerer Mengen Natriums ins Glas eine gewisse Sättigung in der oberflächennahen Schicht eintritt, wurde auf das Absprengen der Zelle von der Apparatur nach jeder Messung verzichtet (im Gegensatz zu den Eisenfilmen), und der nächste Natriumfilm auf den vorhergehenden aufgedampft.

6.2.1. Adsorption von Stickstoff

a) Adsorption bei 77 K

Ein während 15 h bei 77 K aufgedampfter, metallisch glänzender Natriumfilm mit einem Widerstand von $2,206 \Omega$ und einer Schichtdicke von 124 nm wurde bei 77 K mit 3 Stickstoffzugaben belegt. Den Druckverlauf zeigt Abb. 33. Eine Adsorption ist deutlich festzustellen, wenn der Druck, wie bei den ersten beiden Zugaben im 10^{-5} Pa-Bereich liegt. Dagegen erfolgt keine meßbare Adsorption bei der 3. Zugabe (10^{-2} Pa), weil der Druckabfall dem Pumpen des IMI zugeschrieben werden muß (vgl. Kap. 5.2.). Im Gegensatz zur Belegung von Eisenfilmen bei 77 K geht der Druck nach den ersten beiden Zugaben nicht auf den Druck vor der jeweiligen Zugabe zurück. Es erfolgt also keine quantitative Adsorption, obwohl die Gesamtmenge des zugegebenen Stickstoffs bei vollständiger Adsorption nur eine Belegung von $\theta = 0,00065$ ergeben hätte. Dies ist ein Zeichen für die Existenz einer extrem niedrigen Zahl von freien, für die Stickstoffadsorption in Frage kommenden Adsorptionsplätzen.

Gesamtdruck [Pa]

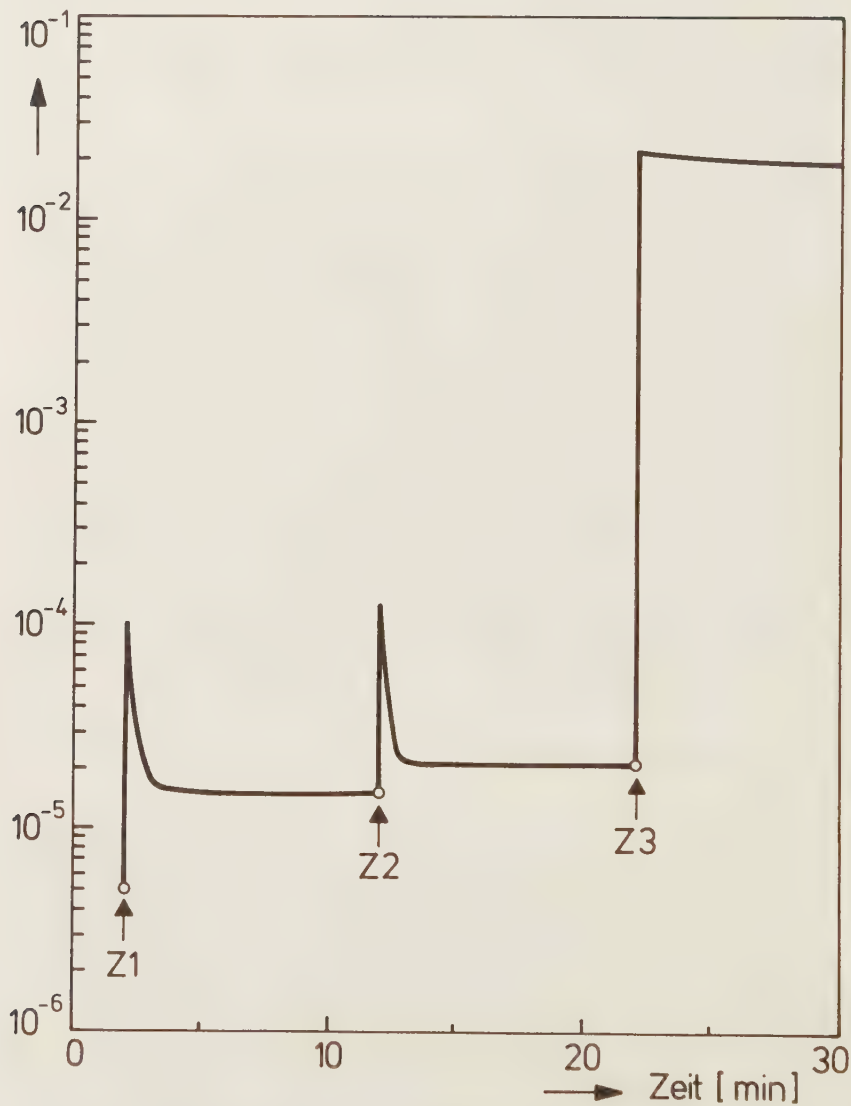


Abb. 33: Druckverlauf bei der Adsorption von Stickstoff auf einem Natriumfilm bei 77 K.

In dieselbe Richtung deutet das Ausbleiben der Adsorption bei der 3. Zugabe, die maximal zu einer Belegung von $\theta = 0,074$ hätte führen können.

Auf die Wiedergabe der Widerstandsmessungen wird verzichtet, weil eine starke Drift zu verzeichnen war. Sie dürfte die Folge einer laufenden Belegung durch Spezies sein, die aus dem Restgas bzw. aus dem Glas stammen. Im Vergleich zu Eisenfilmen war bei den Natriumfilmen bei allen Meßtemperaturen ein wesentlich höherer Wasserstoffpartialdruck zu beobachten. Der Wasserstoff dürfte das Produkt einer Reaktion zwischen Natrium und Bestandteilen des Glases (Wasser oder OH-Gruppen) sein. Diese Reaktion läuft wesentlich schneller ab als bei Eisen (vgl. Kap. 5.4.) und folglich nimmt die Verschmutzung des Natriumfilms schneller zu, so daß selbst bei 77 K der Widerstand nicht konstant ist. Zur Widerstandsdrift trägt auch die Temperung bei. Im Gegensatz zu Eisenfilmen konnte der Widerstand der Natriumfilme oberhalb von Raumtemperatur nicht zuverlässig gemessen werden, da beim Erwärmen zwischen 77 K und RT der Widerstand in den meisten Fällen ungewöhnlich stark anstieg, was die Folge einer Koagulation sein dürfte. Nach einigen Stunden wurde er schon knapp oberhalb RT unmeßbar groß.

b) Adsorption bei 385 K

Ein metallisch glänzender, 69 nm dicker Natriumfilm, der während 18 h bei Raumtemperatur aufgedampft worden war, und unmittelbar nach Beendigung des Aufdampfens einen Widerstand von $300 \text{ M}\Omega$ aufwies, ist bei 385 K mit Gaszugaben im 10^{-4} Pa- und im 10^{-2} Pa-Bereich auf seine Adsorptionsfähigkeit gegenüber Stickstoff untersucht worden. Jedoch war keine Adsorption zu beobachten, was angesichts des Ergebnisses der Adsorption bei 77 K plausibel ist.

Der Widerstand ging beim Heizen auf 385 K gegen Unendlich.

6.2.2. Stickstoffisotopenaustausch

Der Isotopenaustausch wurde u.a. an einem Natriumfilm (Nr. 3) von 124 nm Schichtdicke bei 77 K, 293 K, und 373 K gemessen. Nach je 1 h Meßzeit war in Gegenwart der Gasphase, anfänglich bestehend aus $2,7 \cdot 10^{-2}$ Pa angereichertem Stickstoff, kein Umsatz festzustellen. Das Massenspektrum nach 1 h bei 373 K ist in Abb. 34 dargestellt.

Am selben Film wurde nach Abpumpen der Gasphase der Einfluß eines sehr hohen Wasserstoffpartialdrucks auf einen möglichen Isotopenaustausch untersucht. Die Anfangszusammensetzung der Gasphase war $5,3 \cdot 10^{-2}$ Pa angereicherter Stickstoff plus 133 Pa Wasserstoff. Nach einer Zeit von 10 h ergab sich bei 373 K das in Abb. 35 wiedergegebene Massenspektrum. Das Verhältnis von P(29) zu P(30) beträgt ca. 18. Das für einen vollständigen Isotopenaustausch geltende Verhältnis von 4,1 wird also um ein Vielfaches übertroffen. Es ist denkbar, daß unter dem hohen Wasserstoffpartialdruck die Spezies N_2H entsteht, deren Intensität zu P(29) beiträgt. Darauf deutet auch das Auftreten von P(31) hin, was dem Teilchen $^{31}(N_2H)$ entsprechen würde. Eine Aussage über den Isotopenaustausch ist unter diesen Bedingungen nicht mehr möglich. Gegen N_2H als Muttersubstanz spricht jedoch seine elektronische Instabilität.

Über die Identität der Spezies P(19, 26, 27, 28, 39, 40, 42, 43, 45, 46) soll an dieser Stelle nicht weiter spekuliert werden.

Intensitäten [WE]

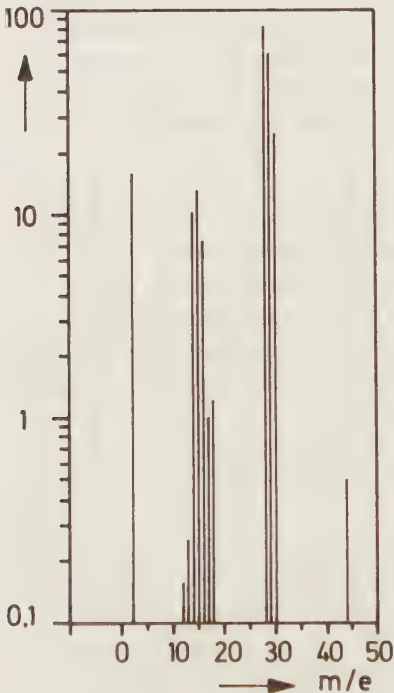


Abb. 34: Natriumfilm Nr. 3
Massenspektrum nach 1 h bei 373K
Druck $2,7 \cdot 10^{-2}$ Pa anger. Stickstoff.

I [WE]

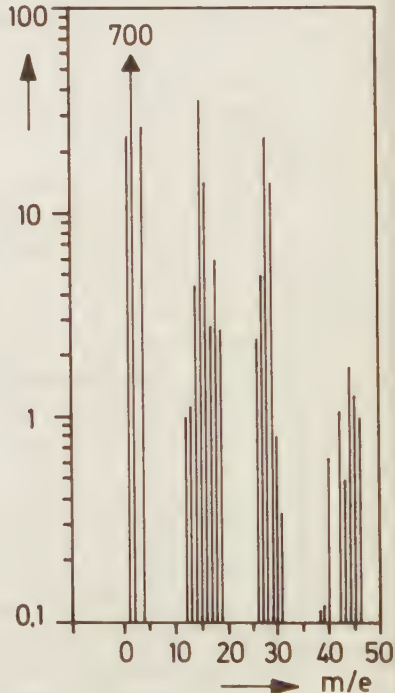


Abb. 35: Natriumfilm Nr. 3
Massenspektrum nach 10 h bei 373K
Druck $5,2 \cdot 10^{-3}$ Pa anger. Stickstoff
+ 133 Pa Wasserstoff.

Da in den vorangegangenen Versuchen kein Isotopenaustausch erzielt wurde, beschäftigte sich ein weiteres Experiment mit dieser Reaktion bei der wesentlich höheren Temperatur von 623 K. Bei dieser Temperatur ist anhand der Dampfdruckkurve in Abb. 32 für das Natrium ein Partialdruck von 10 Pa zu erwarten. Über den Ort des Isotopenaustausches (alter Film, Gasphase, neu außerhalb der Zelle kondensierender Film), ist keine Entscheidung möglich. Der Natriumfilm Nr. 4 wurde bei 77 K während 15 h aufgedampft, wies danach einen Widerstand von $0,60\Omega$ und eine Schichtdicke von 94 nm auf. Das Füllen der Meßzelle mit $5,3 \cdot 10^{-2}$ Pa angereichertem Stickstoff erfolgte bei 77 K, so daß der Kontakt zwischen Stickstoff und Natrium sichergestellt war. Anschließend wurde die Meßzelle auf 623 K geheizt. Massenspektren zu Beginn bei 77 K, nach 3 h und nach 70 h bei 623 K sind in den Abb. 36, 37 und 38 dargestellt.

Wie nicht anders zu erwarten, nimmt der Wasserstoffpartialdruck während der Meßzeit von 70 h stark zu. Nach 3 h ist P(15) größer als P(16). Dies könnte auf NH-Spezies hindeuten. Nach 70 h ist jedoch P(16) größer als P(15), was für Verunreinigungen charakteristisch ist, die Kohlenstoff enthalten. In den Vorversuchen (Kap. 5.1) wurde nachgewiesen, daß Duranglas bei erhöhten Temperaturen kohlenstoffhaltige Spezies und Wasser an die Gasphase abgibt. Auch das Teilchen P(31) ist zu beobachten. Wenn man als relatives Maß für seine Konzentration das Verhältnis P(31) zu P(30) annimmt, dann erhöht sich dieses von $1,1 \cdot 10^{-3}$ nach 3 h auf $2,7 \cdot 10^{-2}$ nach 70 h. In Abb. 35 beträgt dieses Verhältnis sogar 2,4, wobei allerdings der Wasserstoffpartialdruck wesentlich größer war. Bei dem Teilchen P(31) muß es sich um ein katalytisches Primär- oder Sekundärprodukt handeln, da weder bei den Vorversuchen, noch bei den Spektren der reinen verwendeten Gase Intensitäten beobachtet wurden, die auf solche Spezies hindeuten.

Bei der Diskussion der Gruppe P(28), P(29), P(30) muß man zuerst die Erhöhung der Intensität von P(28) gegenüber P(29) beachten. Unter der Annahme der Existenz von Kohlenmonoxid ist ein bestimmter Betrag von P(28) und P(29) abzuziehen, um auf den Anteil des Stickstoffs zu schließen, wodurch P(29) allerdings nicht stark beeinflusst wird. Selbst wenn zwei Drittel der P(28)-Intensität (210 WE) von Kohlenmonoxid stammen sollten, so wären nur 1,4 WE von P(29) abzuziehen. Das Verhältnis von P(29) zu P(30) von etwa 2,5 würde davon praktisch nicht beeinflusst. Dieser Wert kann nur noch die Folge eines Isotopenaustausches sein. Sein Umsatz beläuft sich nach 3 h bei 623 K auf 5,6%, nach 70 h auf 25%. Der Einfluß der hypothetischen Spezies $^{29}\text{(N}_2\text{H)}$, $^{30}\text{(N}_2\text{H)}$ und $^{31}\text{(N}_2\text{H)}$ auf die Berechnung des Umsatzes ist wegen

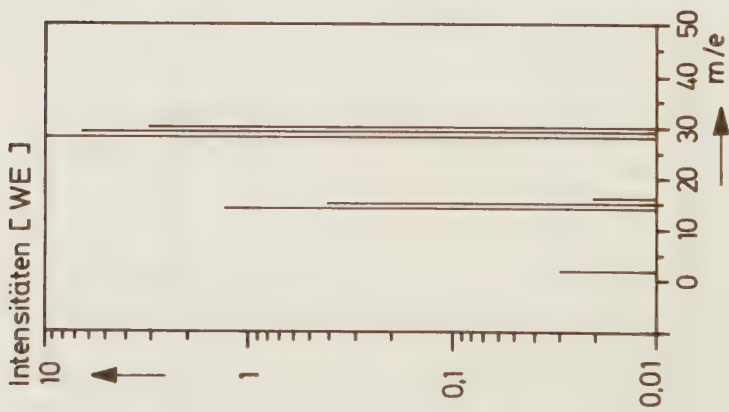


Abb. 36: Natriumfilm Nr. 4
Anfangszusammensetzung bei 77 K.

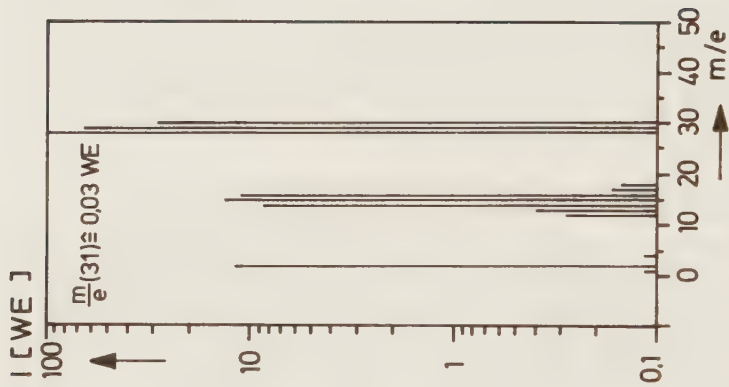


Abb. 37: Natriumfilm Nr. 4
Massenspektrum nach 3 h bei 623 K.

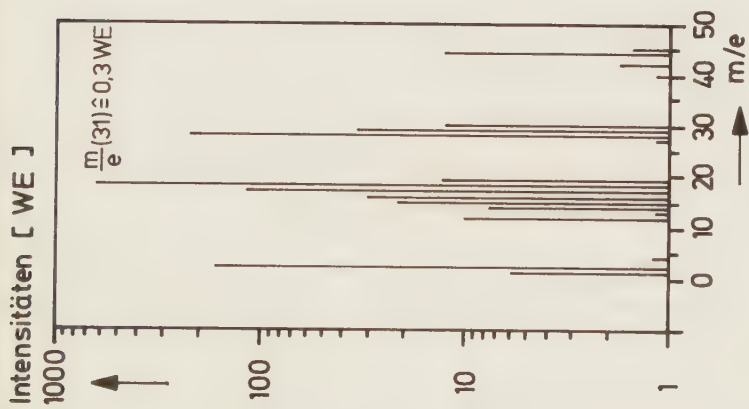


Abb. 38: Natriumfilm Nr. 4

Massenspektrum nach 70 h bei 623 K.

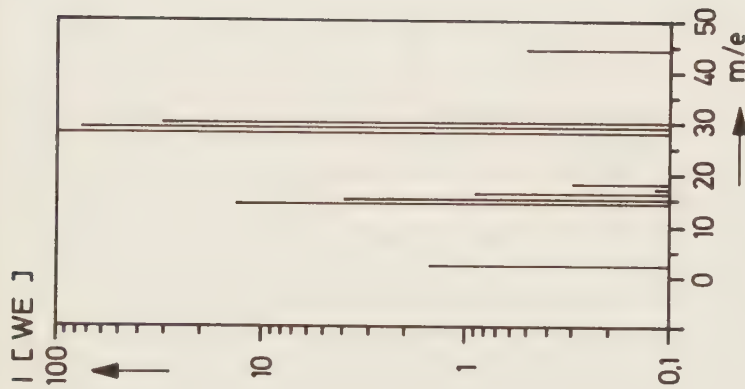


Abb. 39: Natriumfilm Nr. 5

Massenspektrum nach 2 h bei 423 K.

ihrer geringen Konzentration vernachlässigbar klein, denn, wenn $P(31)$ nur 0,3 WE beträgt, können $^{29}(\text{N}_2\text{H})$ und $^{30}(\text{N}_2\text{H})$ aufgrund des Isotopenverhältnisses des eingesetzten Stickstoffes maximal nur 1,2 WE ausmachen.

Nach Beendigung des Versuches war der Natriumfilm vollständig verschwunden. Ein Teil des Natriums war im kalten Ansatzrohr zwischen der Meßzelle und der Apparatur kondensiert.

Um das Ergebnis der soeben beschriebenen Messung hinsichtlich des Isotopenaustausches abzusichern, wurde ein Versuch bei 423 K unter 0,11 Pa angereichertem Stickstoff durchgeführt. Dabei sollte diese Reaktion noch meßbar ablaufen, das Ausmaß der Wasserstoffproduktion, der $P(31)$ -Bildung, sowie der Verunreinigung sollte jedoch deutlich niedriger liegen. Der bei 77 K während 24 h aufgedampfte Natriumfilm (Nr. 5) wies bei Beendigung des Aufdampfens einen Widerstand von 1300Ω und eine Schichtdicke von 90 nm auf. Der angereicherte Stickstoff wurde bei 77 K zugegeben, und anschließend die Meßzelle auf 423 K erhitzt. Nach 2 h ergab sich das in Abb. 39 wiedergegebene Massenspektrum. Im Vergleich zu allen vorgehenden Messungen (insbesondere in Abb. 34) ist die Wasserstoff-Intensität im Verhältnis zu den Stickstoff-Intensitäten wesentlich niedriger. Dies läßt auf eine zunehmende Sättigung der oberflächennahen Glasschicht mit Natrium schließen. Entsprechend niedrig sind auch $P(15)$ und $P(16)$. Der Vergleich mit Abb. 34 macht deutlich, daß es sich bei diesen Spezies nicht bzw. nicht nur um Verunreinigungen aus dem Glas handeln kann. Sie hätten sonst in Abb. 39 in höherer Konzentration auftreten müssen als in Abb. 34, weil die Temperatur bei der Messung in Abb. 39 um 50 grd höher lag.

Die Berechnung des Isotopenaustausches ergibt einen Umsatz von 2% nach 2 h.

In Tabelle 7 sind die durchgeführten Isotopenaustauschmessungen auf Natriumfilmen zusammengefaßt.

Tabelle 7: Ergebnisse der bei verschiedenen Bedingungen auf Natriumfilmen durchgeführten Isotopenaustauschmessungen

Film Nr.	Temperatur [K]	Anfangsdruck		Zeit [h]	Umsatz [%]
		Stickstoff [Pa]	Wasserstoff [Pa]		
3	77	$2,7 \cdot 10^{-2}$	-	1	0
3	273	$2,7 \cdot 10^{-2}$	-	1	0
3	373	$2,7 \cdot 10^{-2}$	-	1	0
3	373	$5,3 \cdot 10^{-2}$	133	10	
5	423	0,11	-	2	2
4	623	$5,3 \cdot 10^{-2}$	-	$\left. \begin{array}{l} 3 \\ 70 \end{array} \right\}$	5,6
					25

6.2.3. Desorptionen

Im Abschnitt 6.2.1. wurde festgestellt, daß bei 77 K eine im Vergleich zu Eisenfilmen äußerst geringe Adsorption von Stickstoff auf den verwendeten Natriumfilmen eintritt. Der Nachweis des Isotopenaustausches in Kap. 6.2.2. deutet auf eine Wechselwirkung zwischen Natrium und Stickstoff auch oberhalb von Raumtemperatur hin. Die nun folgenden Desorptionsmessungen sollen einen Aufschluß darüber geben, ob nach Adsorption von Stickstoff und Abpumpen der Gasphase noch Stickstoff adsorbiert bleibt und ob dieser thermisch desorbiert werden kann.

Bei dem Natriumfilm (Nr. 7), der bei 293 K während 20 h bis zu einer Schichtdicke von 69 nm aufgedampft wurde (Widerstand $300 \text{ M}\Omega$) erfolgte bei 77 K das Füllen der Meßzelle mit $8 \cdot 10^{-2}$ Pa angereichertem Stickstoff. Dieser blieb 80 min. bei 77 K mit dem Film in Kontakt. Danach wurde auf $1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa abgepumpt und die thermische Desorption gestartet. Das Spektrum ist in Abb. 40 dargestellt.

Entsprechend der geringen Adsorptionskapazität des Films liegt der Druckbereich, in dem sich die Desorption abspielt, um 2 Größenordnungen niedriger als bei der entsprechenden Desorption von einem Eisenfilm. So ergab ein bis zu einem Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ belegter Eisenfilm nach Borgmann /20/ einen Druckstoß unmittelbar nach dem Entkühlen, und zwar bis zu

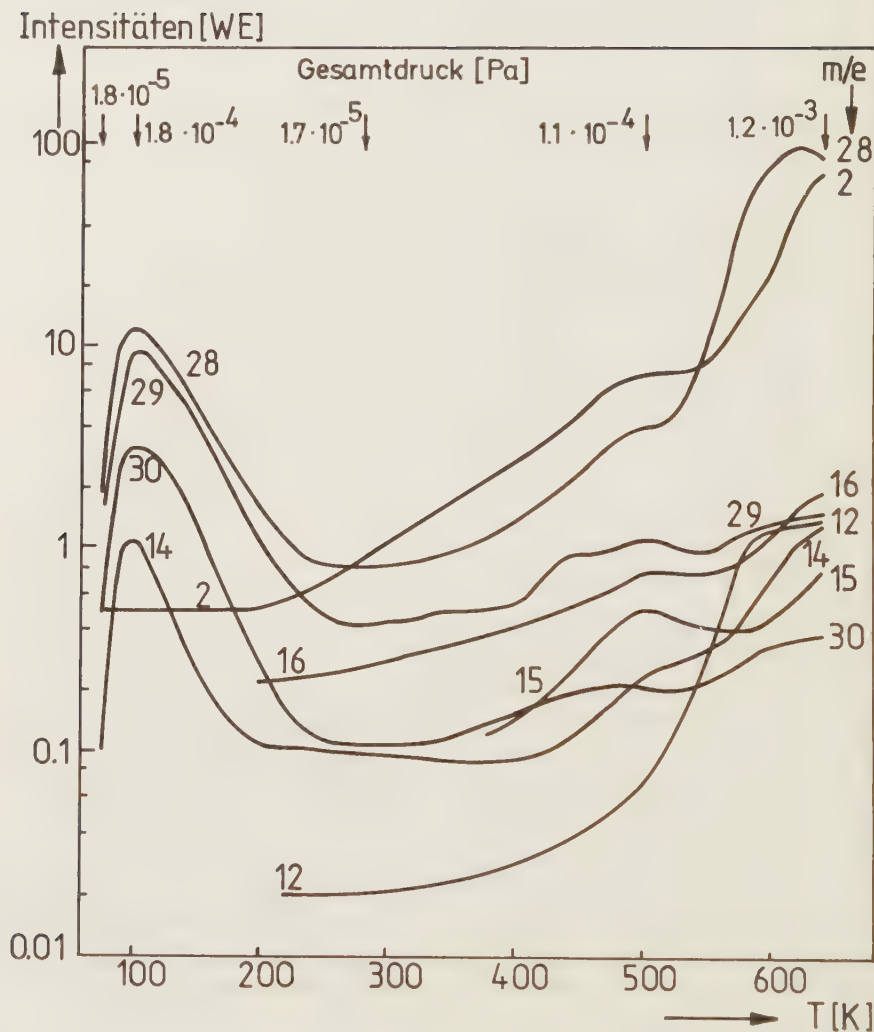


Abb. 40: Desorptionsspektrum von einem Natriumfilm nach Adsorption von angereichertem Stickstoff (80 min, $8 \cdot 10^{-2}$ Pa) bei 77 K.

$4 \cdot 10^{-2}$ Pa. Auch vom Natriumfilm wird nach dem Entkühlen Stickstoff desorbiert, der bei 77 K nicht abpumpbar adsorbiert war. Eine vorsichtige Abschätzung des Bedeckungsgrades aus dem Vergleich der Desorptionsdrucke von verschieden hoch belegten Eisenfilmen liefert $\theta \approx 0,02$. Dies scheint kein völlig irrealer Wert zu sein. Daß Stickstoff adsorbiert gewesen sein muß, ergibt sich eindeutig aus dem Verhältnis von P(29) zu P(30), das zwischen 77 K und 250 K mit 3:1 von Anfang an weit über dem Verhältnis des Ausgangsgemisches (2,2:1) aber noch unter dem maximal möglichen Wert von 4,1:1 liegt. Bei einer rein formalen Auswertung würde man daraus zu schließen haben, daß etwa die Hälfte des Stickstoffs molekular, die andere Hälfte atomar adsorbiert gewesen ist.

Neben dem Druckstoß bei 100 K sind als weitere Strukturierung ein Plateau zwischen 500 und 540 K bei den Kurven von P(2, 15, 16, 28, 29 und 30), sowie ein steiler Anstieg der Intensitäten von P(2, 12 und 28) oberhalb von 540 K zu erkennen. Dieser Anstieg der beiden letzteren Massen ist auf die Desorption von kohlenstoffhaltigen Spezies zurückzuführen. Die Plateaus könnten eventuell von der Desorption einer Stickstoffspezies herrühren. Es sei auf die Zersetzung von Natriumazid hingewiesen, die in diesem Temperaturbereich einsetzt. Weil jedoch auch Wasserstoff bei 500 K ein Plateau aufweist, könnte ebenso gut die zunehmende Verdampfung des Natriums für die Form der Kurven in diesem Temperaturbereich eine Rolle spielen. Die Intensität des Wasserstoffs bleibt bis 200 K konstant und nimmt danach einen relativ steilen Anstieg, der wahrscheinlich durch eine zunehmende Reaktion zwischen Natrium und dem Glas bedingt ist.

Im Abschnitt 6.2.1. wurde berichtet, daß bei 385 K volumetrisch keine Stickstoffadsorption an Natrium im 10^{-4} Pa-Bereich gemessen werden konnte. In Gegenwart der Gasphase erfolgte bei 373 K kein, und bei 385 K an einem anderen Film ein sehr geringer Isotopenaustausch. Im folgenden Experiment soll untersucht werden, welche Aussagen man aus der Desorption nach Abpumpen der Gasphase gewinnen kann, nachdem Stickstoff mit Natrium im Bereich der obigen Temperaturen für längere Zeit in Berührung kam. Angereicherter Stickstoff befand sich bei einem Gesamtdruck von 0,13 Pa 130 min lang bei 385 K über einem Natriumfilm (Nr. 8), der bei Raumtemperatur während 20 h bis zu einer Schichtdicke von 86 nm (Widerstand 300 M Ω) aufgedampft worden war. Eine Adsorption konnte nicht eindeutig gemessen werden. Nach Abpumpen auf $1,2 \cdot 10^{-5}$ Pa wurde das in Abb. 41 gezeichnete Desorptionsspektrum registriert.

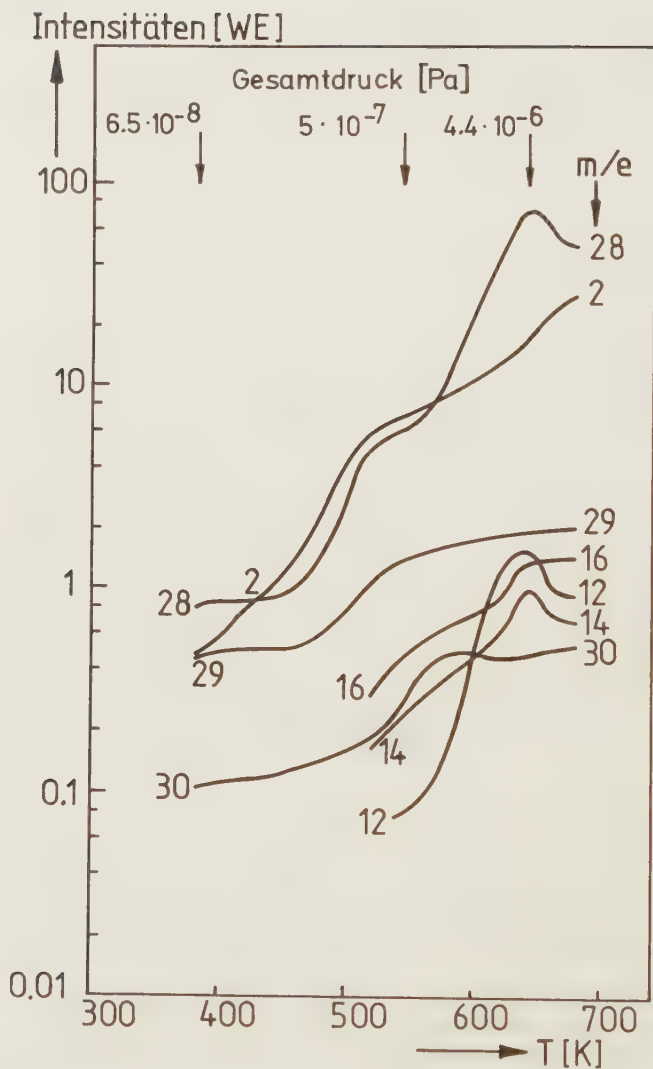


Abb. 41: Desorptionsspektrum von einem Natriumfilm nach Adsorption von angereichertem Stickstoff (130 min, $0,13$ Pa) bei 385 K.

Das wichtigste Ergebnis ist, daß von Anfang an $P(29)$ und $P(30)$ im statistischen Verhältnis von ca. 4 auftreten. Das bedeutet, daß bei 385 K Stickstoff auf dem Film atomar adsorbiert gewesen sein muß. Das Verhältnis $P(28)/P(29)$ liegt bei niedrigen Temperaturen mit 1,7 etwas, ab 460 K zunehmend stärker über dem erwarteten von 1,5, was sicherlich eine Folge der CO-Desorption ist (vgl. $P(12)$). Aus dem Vergleich des Gesamtdrucks, der in Abb. 41 um mehr als 2 bis 3 Größenordnungen niedriger liegt als in Abb. 40, ergibt sich eine entsprechend geringe Zahl adsorbierter Stickstoffteilchen bei 385K. Aus dem Verlauf des Gesamtdrucks kann man durch Vergleich mit definiert belegten Eisenfilmen (nach Borgmann /20/) einen Bedeckungsgrad θ von maximal 0,002 abschätzen, wenn die Annahme erfüllt ist, daß der Stickstoff bei 680 K zum größten Teil desorbiert wurde.

6.2.4. Diskussion der Ergebnisse

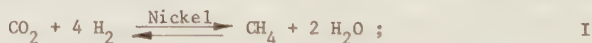
Die Ergebnisse der Adsorptions-, Isotopenaustausch- und Desorptionsmessungen weisen nach, daß zwischen Stickstoff und Natrium Oberflächenreaktionen möglich sind, die über die reine Adsorption von Stickstoffmolekülen hinausgehen. Es tritt auch eine dissoziative Adsorption ein. Im Vergleich zu Eisenfilmen liegt bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen eine um mindestens 2 Größenordnungen niedrigere Anzahl freier, für Stickstoff geeigneter Adsorptionsplätze vor. Auf diesen Plätzen erfolgt der Zerfall in Stickstoffatome offensichtlich wesentlich rascher als auf Eisen, wie das Desorptionsexperiment in Abb. 40 lehrt. Bei Eisen wurde bei der Desorption ab 77K kein Isotopenaustausch beobachtet. Wenn dies dagegen bei Natrium der Fall ist, dann heißt das auch, daß einerseits die Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption des Stickstoffs geringer, andererseits auch die Bindung zwischen dem Metall und den Stickstoffatomen wesentlich schwächer ist als im Falle des Eisens. Wenn trotzdem bei 77K, 273K und 373K kein Isotopenaustausch, und bei 423K ein sehr langsamer Isotopenaustausch in Gegenwart der Gasphase beobachtet wird, dann ist das nur auf die verschwindend geringe Zahl potentieller Adsorptionsplätze zurückzuführen. Möglicherweise ist diese geringe Zahl die Folge einer Kontamination aus dem Glas oder aus dem Restgas beim Aufdampfen.

Für die Zunahme des Isotopenaustausches mit steigender Temperatur dürfte auch die größer werdende Beweglichkeit des Natriums verantwortlich sein. Es ist oberhalb von 371K zunächst flüssig. In diesem Zustand sollten relativ viele, nicht durch Verunreinigungen blockierte Natriumatome mit der Gasphase in Berührung kommen. Bei noch höherer Temperatur tritt beim Verdampfen des

Natriums ein intensiver Kontakt mit dem Stickstoff ein. Der relativ hohe Umsatz in dem Versuch bei 623 K (vgl. Tab. 7) deutet wieder auf eine im Vergleich zu Eisen schwache Bindung zwischen den Stickstoffatomen und dem Natrium hin. Dieselbe Folgerung wurde aus den Desorptionsmessungen gezogen.

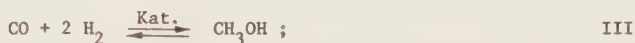
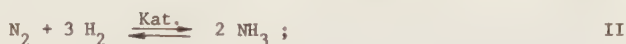
Die Abbildungen Nr. 34, 35, 37 und 38 erfordern eine ausführlichere Diskussion. Neben dem Wasserstoff sind vor allem die relativ hohen Intensitäten von P(15) und P(16) hervorzuheben. Der Wasserstoff wurde nicht über das Palladiumröhrchen eingeschleust, sondern entstand bei einer Reaktion zwischen Natrium und Bestandteilen des Glases. Nur eingeschleuster Wasserstoff würde P(15) und P(16) als Verunreinigungen mitbringen (vgl. Kap. 5.6.), wobei P(16) größer als P(15), beide jedoch wesentlich kleiner als P(2) wären. P(14) stellt das doppelt ionisierte Stickstoffmolekül P(28) dar. Wenn analog P(15) aus P(30) entstanden ist, dann sollten die Verhältnisse P(28)/P(30) und P(14)/P(15) gleich sein. Außerdem sollten die Verhältnisse P(28)/P(14) und P(30)/P(15) den Wert 7,5 haben (vgl. Abb. 19). Die erstere Forderung ist nicht erfüllt, die letztere nur für P(28)/P(14). Deshalb dürfte P(14) auf doppelt ionisierten Stickstoff (28) zurückzuführen sein. Für P(15) kommen der doppelt ionisierte Stickstoff (30), CH_3 aus CH_4 , sowie ^{14}NH in Betracht. P(16) würde sich dann aus CH_4 , $^{14}\text{NH}_2$ und ^{15}NH zusammensetzen. P(17) wäre $^{15}\text{NH}_2$ und OH aus dem Wasser (18). Wenn NH-Produkte entstanden sind, dann sollten sie aus einer Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff am Natrium stammen. Die atomare Adsorption von Stickstoff auf Natrium und die relativ schwache Natrium-Stickstoff-Adsorptionsbindung würden ihr Auftreten verständlich machen. Der Nachweis dieser Spezies wird jedoch durch die mögliche Existenz von CH_4 beeinträchtigt. Das Methan könnte aus Kohlendioxid und Wasserstoff unter der katalytischen Mitwirkung des Natriums entstanden sein.

Auf Nickel ist die Reaktion



bekannt, und wird z.B. für die indirekte quantitative Bestimmung von Kohlendioxid unter Normaldruck ausgenutzt. In einem Vakuum von $\ll 10^{-1}$ Pa sind jedoch Reaktionsprodukte wie Methan, Wasser, oder andere, bei der Coadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf Nickel- und Eisenfilmen nie beobachtet worden. Kohlenmonoxid wird katalytisch sogar schneller re-

duziert als Kohlendioxid /69/. Weil die Molzahl in der Reaktion I um 2 abnimmt, ist die Methanbildung auf diesem Wege im Vakuum nicht begünstigt. Die Abnahme der Molzahl um 2 trifft auch auf Reaktionen zu wie z.B.



Beide Reaktionen wurden in einem Vakuum von weniger als 10^{-1} Pa bis jetzt nicht nachgewiesen /65, 67, 68/, obwohl in der Arbeit /68/ speziell nach Reaktionsprodukten bei der Coadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Eisen gesucht worden war. Wenn in den eigenen Versuchen Methan durch Reduktion von Kohlendioxid entstanden sein sollte, dann müßte eine im Vergleich zu Nickel oder Eisen extrem hohe katalytische Aktivität des Natriums vorliegen, die mit einer relativ hohen spezifischen Adsorptionswahrscheinlichkeit für Kohlendioxid gekoppelt wäre.

In diesem Zusammenhang ist der Hinweis von Brunauer und Emmett /71/ auf die Adsorption von Kohlendioxid an der Alkalikomponente eines doppelt promotierten Ammoniak-Katalysators von Interesse. Kohlendioxid wird diesen Autoren zufolge am Eisen nicht adsorbiert, und kann somit zur Bestimmung der Oberfläche der Alkalikomponente herangezogen werden.

Das Auftreten von P(18) in den Abb. 34, 35, 37, 38 spricht nicht notwendigerweise für die Reaktion I, da das Wasser auch aus dem Duranglas stammen kann. Ein Indiz für Methan stellt jedoch P(13) dar. P(13) tritt beim Zerfall des Methans im Massenfilter auf, was von Papp/70/ bei Eichmessungen mit demselben Massenfilter nachgewiesen worden war, wobei

$$\text{P}(16) : \text{P}(15) : \text{P}(14) : \text{P}(13) : \text{P}(12) = 45 : 35 : 7 : 3 : 1$$

ist. In den Abb. 34, 35, 37 ist tatsächlich $\text{P}(13) > \text{P}(12)$, aber nur um die Faktoren 1,6; 1,1; bzw. 1,4, und nicht etwa um den Faktor 3 wie beim Methan. Nur in Abb. 38 ist $\text{P}(13) < \text{P}(12)$. Wenn es sich bei P(16) nur um Methan handeln würde, so müßte entsprechend den Eichmessungen von Papp

P(16) um den Faktor 45 größer als P(12) sein. In den Abb. 34, 35, 37 und 38 beträgt dieser Faktor jedoch nur 4,5; 14; 35; bzw. 3. Außerdem müßte dann P(16) um den Faktor 15 größer als P(13) sein. In den Abb. 34, 37 und 38 beträgt dieser Faktor jedoch 29; 28; bzw. 27. Das heißt, daß zur Intensität von P(16) neben Methan noch eine andere Spezies beitragen muß, wobei es sich um ^{15}NH und $^{14}\text{NH}_2$ handeln könnte.

Aus den in diesem Kapitel mit angereichertem Stickstoff durchgeführten Messungen kann man einerseits die Entstehung von Methan nicht ausschließen, andererseits die Bildung von N-H-Addukten nicht eindeutig beweisen. In Kapitel 6.5.4. wird hierauf noch einmal eingegangen.

6.3. Meßergebnisse bei einem Eisenfilm mit präadsorbiertem Natrium

Auf einen 12 nm dicken, bei Raumtemperatur aufgedampften und 1 h bei 333 K getemperten Eisenfilm wurde Natrium mit Hilfe der Elektrolyse-methode ebenfalls bei Raumtemperatur aufgedampft. Die fortschreitende Bedeckung mit Natrium konnte über eine Diodenmessung verfolgt werden (vgl. Kapitel 3.4.). Die Bestimmung des Bedeckungsgrades θ erfolgte anhand des von Klemperer /81/ ermittelten Zusammenhangs zwischen der Austrittspotentialänderung $\Delta\phi$ und dem Bedeckungsgrad θ (Abb. 42). Bei Klemperer und in den eigenen Versuchen liegen nahezu die gleichen Versuchsbedingungen vor. Aus den eigenen Ergebnissen entstand zusätzlich ein Zusammenhang zwischen $\Delta\phi$ und der aufgedampften Natriummenge m_{Na} , wie er in Abb. 43 dargestellt ist. Die Berechnung von m_{Na} erfolgte nach den Angaben in Kap. 4.7. Nach 465 min. wurde das Aufdampfen beendet. $\Delta\phi$ erreichte einen Wert von -2V, die umgesetzte Natriummenge belief sich auf 0,88 mg, was rein formal einer Schichtdicke von 17,6 nm und einer Anzahl von $4,4 \cdot 10^{16}$ Natriumatomen pro cm^2 entsprechen würde. Aus dem Atomvolumen von Natrium ($23,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$) berechnet man die Zahl von Atomen auf der Fläche eines Natriumwürfels von 1 cm Kantenlänge zu $8,64 \cdot 10^{14}$ Atome cm^{-2} . Das heißt, daß in dem Experiment das 50fache einer Monoschicht aufgedampft wurde, wobei jedoch $\Delta\phi$ nicht den Wert von 2,3 erreichte, der für einen vollständig mit Natrium bedeckten Eisenfilm zu erwarten wäre. Aus Abb. 42 ergibt sich ein Bedeckungsgrad für $\Delta\phi = -2\text{V}$ von 0,8. Der sich in dem Faktor 50 ausdrückende scheinbare Widerspruch läßt sich durch die Annahme erklären, daß Natrium nicht nur die äußere, sondern auch die innere Oberfläche des Eisens an den Korngrenzen zwischen den Kristalliten überfließt. Klemperer stellte fest, daß nach beendetem Aufdampfen $\Delta\phi$ nicht konstant blieb, sondern sich rückläufig verhielt. Er führte dieses Verhalten auf eine fortgesetzte Diffusion von Natrium in die Korngrenzen zurück.

Mit demselben Effekt kann man die Form der Kurve in Abb. 43 erklären. Die anfänglich auf den Eisenfilm treffenden Natriumatome diffundieren sofort in diesen hinein und ändern somit das Austrittspotential wenig. Mit der Zeit tritt eine zunehmende Sättigung im Eisen ein und $\Delta\phi$ steigt bei konstanter Aufdampfgeschwindigkeit immer steiler an. Nach Gmelin /74/ vermag Eisen mit Natrium, genauso wie mit anderen Alkalimetallen

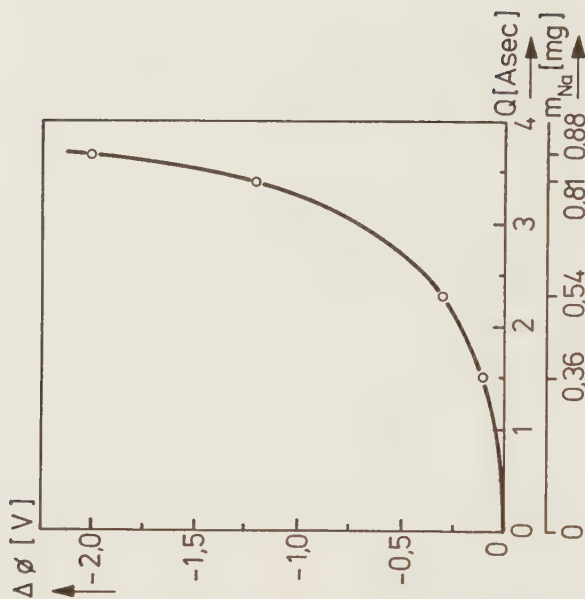


Abb. 43: Abhängigkeit der Änderung $\Delta\phi$ des Austrittspotentials von der umgesetzten Ladung Q und von der aufgedampften Natriummenge m_{Na} .

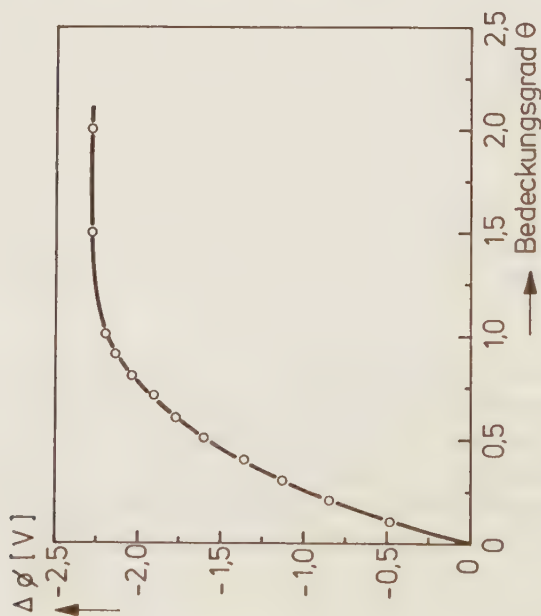


Abb. 42: Abhängigkeit der Änderung $\Delta\phi$ des Austrittspotentials vom Natriumbedeckungsgrad θ auf Eisenfilmen bei 273 K nach Klemperer /81/.

Legierungen zu bilden, wie z.B. das „Ferro-Natrium“. Somit spricht nichts dagegen, den aus Abb. 42 genommenen Bedeckungsgrad $\theta = 0,8$ als richtig anzunehmen. Die mit Stickstoff durchgeführten Adsorptionsmessungen beweisen, daß die Eisenoberfläche nicht vollständig mit Natrium bedeckt gewesen sein kann (siehe Kap. 6.3.1.).

6.3.1. Adsorption von Stickstoff

Der Fe/Na-Film, dessen Herstellung oben beschrieben ist, wurde in 4 Zugaben bei 293 K, 327 K, 357 K und 382 K mit angereichertem Stickstoff belegt. Der Anfangsdruck belief sich auf jeweils $9,2 \cdot 10^{-4}$ Pa. 30 bis 40 min nach jeder Zugabe wurde ein Massenspektrum aufgenommen, und anschließend

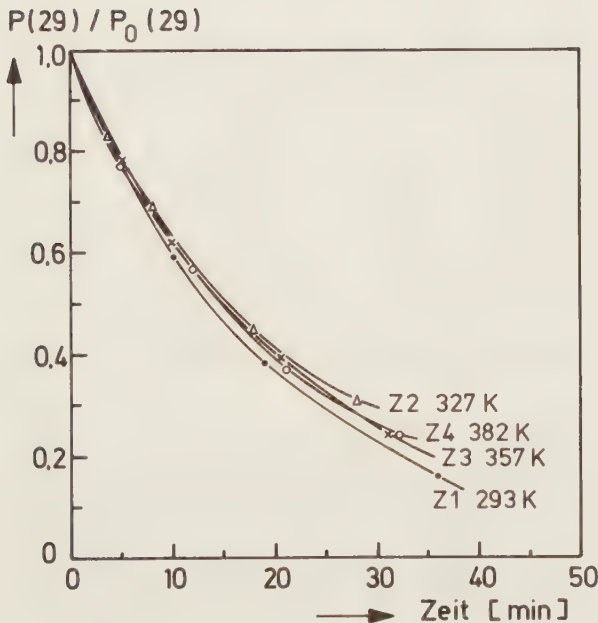


Abb. 44: Verlauf der Intensität von $P(29)$ bei der Adsorption von angereicherterem Stickstoff auf einem Eisen/Natrium-Film bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf die Anfangsintensität $P_0(29)$.

die Gasphase abgepumpt. Nach Heizen auf die nächsthöhere Temperatur erfolgte die nächste Zugabe. Das Ventil VK1 war während der Adsorption geschlossen. Der Verlauf der auf den Anfangswert bezogenen Intensität von P(29) ist in Abb. 44 dargestellt. Es ist keine systematische Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen. Im Vergleich zu Eisenfilmen verläuft die Adsorption rascher. Nach 36 min ist die Intensität von P(29) auf 16% des Anfangswertes abgesunken. Dagegen liegen bei dem Versuch in Abb. 23 bei 273 K am reinen Eisen noch 29% der ursprünglich vorhandenen Menge an P(29) vor. Auch bei anderen Filmen verlief die Adsorption von Stickstoff deutlich langsamer als auf dem Fe/Na-Film. In Tabelle 9 ist die nach 36 min noch vorhandene Menge an P(29) in Prozent der Anfangsmenge bei verschiedenen vorbehandelten Filmen angegeben. Die Meßtemperaturen und Anfangsgesamtdrucke sind vergleichbar groß.

Tabelle 9:

Temperatur [K]	Anfangsdruck [Pa]	% P(29) nach 36 min.	Film Nr.
293	$9,2 \cdot 10^{-4}$	16	2 Fe/Na
293	$1,0 \cdot 10^{-3}$	25	29 Fe
273	$1,2 \cdot 10^{-3}$	29	33 Fe
273	$9,0 \cdot 10^{-4}$	73	31 Fe/H ₂
273	$9,9 \cdot 10^{-4}$	72	32 Fe/Na/H ₂

Die Auswertung nach der Ordnung ergab wie bei den Eisenfilmen eine Reaktion 1. Ordnung.

Die Tatsache, daß die Adsorption am Fe/Na-Film schneller erfolgt als am Eisen zeigt, daß das System Fe/Na andere Adsorptionseigenschaften als reines Eisen aufweist. Sie läßt aber auch erkennen, daß durch das 465 min dauernde Aufdampfen von Natrium entweder keine ins Gewicht fallende Verschmutzung des Eisenfilms eingetreten ist, oder daß die Verschmutzung durch einen adsorptionsverstärkenden Effekt des Natriums kompensiert wird. Die letztere Annahme dürfte zutreffen. Außerdem muß noch ein beträchtlicher Teil der Eisenoberfläche trotz der hohen Bedeckung mit Natrium unbedeckt gewesen sein. Wären 100% des Eisens von Natrium bedeckt, so dürfte man aufgrund der Ergebnisse in Kap. 6.2.1. (Stickstoffadsorption

auf Natriumfilmen) unter den gegebenen Bedingungen überhaupt keine Adsorption messen. Deshalb ist anzunehmen, daß der größte Teil des Natriums sich zwischen den Eisenkristallen aufhält oder sich in koagulierter Form auf der Eisenoberfläche befindet. Über die Beschaffenheit der mit Natrium bedeckten Eisenoberfläche könnten ESCA-Untersuchungen weiteren Aufschluß geben.

Ein Langzeitversuch über 12 h bei 323 K (Anfangsdruck 0,14 Pa) führte zu einer Adsorption von $5,1 \cdot 10^{13}$ Molek/cm² Stickstoff. Dieser Wert liegt im Bereich der auch bei reinen Eisenfilmen unter gleichen Bedingungen erzielten Belegungen (vgl. Tabelle 3).

6.3.2. Stickstoffisotopenaustausch

Bei den soeben beschriebenen Versuchen wurden am Ende der Adsorptionsmessungen Massenspektren aufgenommen. Nach einer Meßzeit von 30 bis 40 min wurde bei den angewandten Temperaturen von 293 K, 327 K, 357 K und 382 K kein Isotopenaustausch in Gegenwart der Gasphase gemessen. Auch nach 12 h bei 323 K unter einem Anfangsdruck von 0,14 Pa blieb eine meßbare Reaktion aus. Das Massenspektrum bei 382 K nach 32 min ist in Abb. 45 wiedergegeben. Das für P(29)/P(30) gefundene Verhältnis von 2,20 entspricht dem zu Anfang eingesetzten Gemisch. Das Ausbleiben eines meßbaren Isotopenaustausches entspricht den Ergebnissen bei Eisen- und Natriumfilmen. Auch dort wurde in Gegenwart der Gasphase im selben Temperaturbereich keine Reaktion festgestellt. Das Auftreten von P(12) deutet auf Kohlenstoffverbindungen hin, die vor allem zur Intensität der Spezies P(16) und P(28) beitragen würden. Bei reinem angereichertem Stickstoff würde P(28)/P(30) = 3,2 betragen. Wenn in diesem Versuch 4,1 gefunden wird, und kein Isotopenaustausch abläuft, dann rührt die zusätzliche Intensität bei P(28) von Kohlenmonoxid her.

Im Vergleich zu Natriumfilmen (vgl. die Abb. 34, 36, 39) ist die Konzentration des Wasserstoffs sehr gering. Die Ursache liegt einerseits daran, daß das Natrium auf Eisenfilmen nicht in dem Ausmaß mit Glas in Berührung kommt, wie das bei den in Kap. 6.2. behandelten Natriumfilmen der Fall ist. Andererseits würde der Wasserstoff am Eisen adsorbiert bleiben und erst bei der thermischen Desorption nach Abpumpen der Gasphase zu beobachten sein.

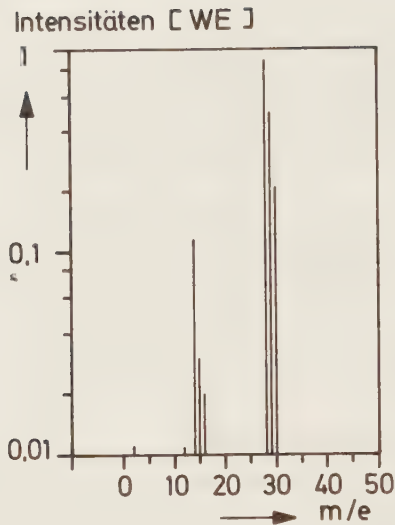


Abb. 45: Massenspektrum der Gasphase über einem Eisen/Natrium-Film bei 382 K, 32 min nach der Zugabe von angereichertem Stickstoff.

6.3.3. Desorptionen

Auf dem oben besprochenen Fe/Na-Film wurden bei 623 K während 12 h $5,1 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereicherter Stickstoff der Zusammensetzung P(28) : P(29) : P(30) = 3,2 : 2,2 : 1 adsorbiert. Nach Abpumpen der Gasphase und Ausheizen der Apparatur mit Ausnahme der Meßzelle wurde das in Abb. 46 dargestellte Desorptionsspektrum registriert.

In diesem Diagramm fällt der hohe Anteil des Wasserstoffs auf. Aus dem Druckmaximum bei 480 K läßt sich mittels der von Borgmann /20/ durchgeführten definierten Wasserstoffbelegungen von Eisenfilmen ein Bedeckungsgrad $\theta = 0,1$ abschätzen. Es handelt sich um Wasserstoff aus dem Adsorptionszustand β_2 . Damit ist auch der niedrige Wasserstoffpartialdruck in Abb. 45 erklärt. Der aus einer Reaktion zwischen Natrium und dem Glas entstandene Wasserstoff war am Eisen adsorbiert worden. Ansonsten entspricht das Desorptionsspektrum im wesentlichen demjenigen, das bei einem reinen Eisenfilm in Abb. 27 erhalten wurde. P(29) und

Intensitäten [WE]

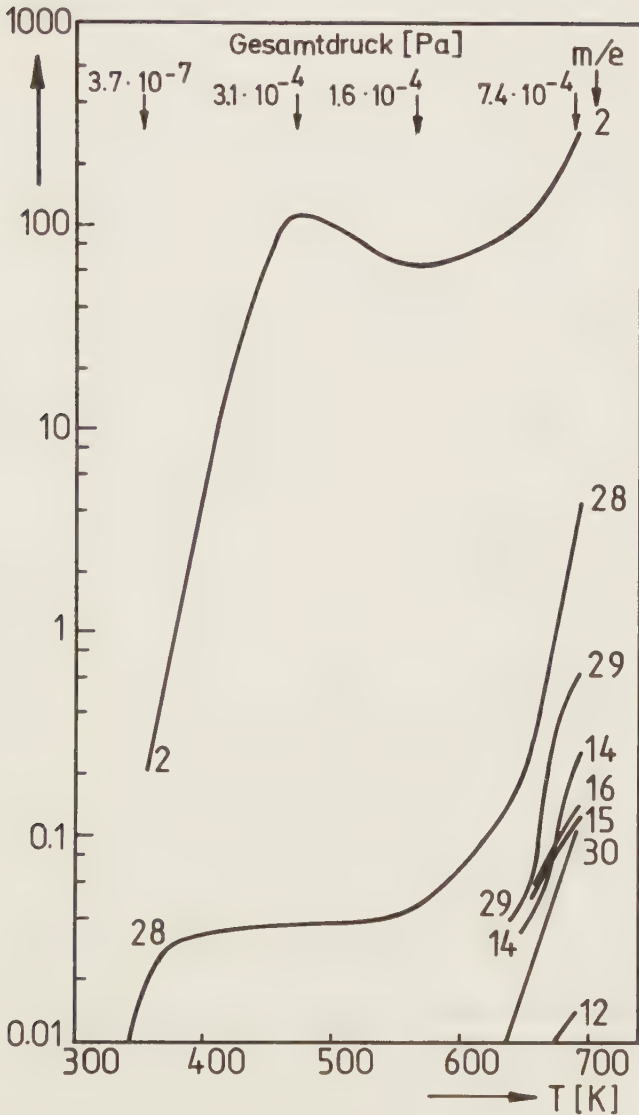


Abb. 46: Desorptionsspektrum von einem Eisen/Natrium-Film nach Belegung mit $5,1 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff. Dieser Film wurde vor der Desorption nicht oxidiert.

P(30) treten meßbar erst ab 640 K auf, ihr Verhältnis entspricht einem vollständigen Isotopenaustausch. Es ist nicht zu erkennen, daß Stickstoff schon bei niedrigeren Temperaturen abgegeben wurde. Aufgrund der Ergebnisse bei Natriumfilmen hätte man das erwarten können. Allerdings muß bedacht werden, daß der Stickstoff überwiegend am Eisen adsorbiert war, und nicht am Natrium. Dies macht die hohe Desorptionstemperatur wiederum verständlich. Im Vergleich zu Abb. 27 liegt eine auch bei den höchsten Temperaturen sehr niedrige Intensität von P(12) vor. Es hat den Anschein, als ob das System Eisen/Natrium kohlenstoffhaltige Spezies sehr fest adsorbieren kann. In keinem Desorptionsspektrum, auch nicht bei den Vorversuchen ohne Film, war der Anteil an P(12) so niedrig wie bei diesem Versuch.

6.3.4. Diskussion der Ergebnisse

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß die Zahl adsorbierter Stickstoffatome auf dem Fe/Na-Film nicht sehr von derjenigen abweicht, wie sie bei reinen Eisenfilmen unter vergleichbaren Bedingungen gefunden wurde. Zu demselben Ergebnis kamen Ozaki und Morikawa bei der Untersuchung des Stickstoffisotopenaustausches auf unpromotiertem ($3,5 \cdot 10^{18}$ Moleküle m^{-2}) und doppelt promotiertem ($2,3 \cdot 10^{18}$ Moleküle m^{-2}) Eisenpulver /33/, wobei unter $4,67 \cdot 10^4$ Pa bei 623 K gemessen wurde. Diese Autoren fanden, daß der bei diesem Druck molekular adsorbierte $^{28}\text{N}_2$ auf unpromotiertem Eisen relativ schnell von $^{30}\text{N}_2$ verdrängt werden kann, ohne sich am Isotopenaustausch zu beteiligen. Der Anteil des atomar adsorbierten Stickstoffs ist im Vergleich zum doppelt promotiertem Eisen relativ gering. Auf letzterem finden die Autoren im Temperaturbereich zwischen 523 K und 623 K Stickstoff überwiegend in der dissoziierten Form adsorbiert. Das heißt, daß der alkalische Promotor, in ihrem Falle K_2O , die dissoziative Adsorption des Stickstoffs beschleunigt. Eine solche Beschleunigung der dissoziativen Adsorption durch Natrium ergab sich auch aus den Ergebnissen der Adsorptionsmessungen in Tabelle 9. Der Partialdruckabfall für $^{29}\text{N}_2$ ist beim Na/Fe-Film nach 36 min. im Vergleich zu den anderen Eisenfilmen an größten. Die Ursache für diesen Effekt könnte in der Elektronen-Donator-Wirkung des Natriums liegen. Da zur Ausbildung der Adsorptionsbindung zwischen Eisen und Stickstoffatomen Elektronen benötigt werden, muß es zwischen alkalisiertem und nicht alkalisiertem Eisen einen Unterschied in den Adsorptionseigenschaften geben. Die höhere Elektronendichte im alkalisierten Eisen führt offensichtlich zur schnelleren Spaltung der Dreifachbindung im adsorbierten Stickstoffmolekül. Nach Ozaki et al./63/ nimmt dieser elektronische Effekt mit abnehmendem Ionisierungspotential des verwendeten Alkalimetalls zu. Die

Stickstoffaktivierung verläuft nach Ozaki über die Aufnahme eines Elektrons aus dem adsorbierenden Metall in ein antibindendes Orbital des Stickstoffs.

Die in den Abb. 45 und 46 beobachtete, im Vergleich zu reinen Eisenfilmen niedrige Konzentration an P(12) ist darauf zurückzuführen, daß Natrium in Gegenwart von Eisen mit kohlenstoffhaltigen Spezies reagiert. Nach Gmelin /64/ kann Natrium mit Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Entstehung von Natriumcarbonat und Kohlenstoff reagieren. Auch die Bildung von Natriumcarbid aus Natrium und Kohlenmonoxid wird erwähnt. Kohlenstoff reagiert ebenfalls mit Natrium, wobei Verunreinigungen wie NaOH, Na_2O , BaO, oder Kalium beschleunigend wirken, z.B. entstehen aus Graphitpulver und Natrium bei 673 K Einlagerungsverbindungen der Zusammensetzung C_{60}Na bis C_{68}Na . Weiterhin wird darauf hingewiesen, daß bei gleichzeitiger Berührung von Natrium, Kohlenstoff und rostfreiem Stahl dieser carboriert wird.

6.4. Meßergebnisse bei einem Eisenfilm mit präadsorbiertem Wasserstoff

Die folgenden Messungen wurden durchgeführt, um den Einfluß einer definierten Wasserstoffbelegung auf den Verlauf der Adsorption von Stickstoff, auf die Zahl adsorbierter Stickstoffmoleküle, auf den Isotopenaustausch, sowie auf die Art der adsorbierten Spezies zu studieren.

6.4.1. Adsorption von Stickstoff

Ein bei Raumtemperatur aufgedampfter und 1 h bei 333 K getemperter Eisenfilm von 11 nm Schichtdicke wurde bei 273 K mit $1,1 \cdot 10^{15}$ Molek./cm² Wasserstoff belegt. Der Bedeckungsgrad θ beträgt etwa 0,5, wenn nach Colb /26/ auf Filmen dieser Dicke eine Monoschichtbelegung von etwa $2,3 \cdot 10^{15}$ Molek./cm² vorausgesetzt wird. Nach Abpumpen des restlichen Wasserstoffs in der Gasphase bei 273 K, wodurch die Belegung nicht nennenswert verringert wird, weil die Desorption erst ab 370 K einsetzt, erfolgte mit 6 Zugaben bei 273, 323, 357, 403, 449 und 527 K die Adsorption von angereichertem Stickstoff. Der Anfangsdruck belief sich jeweils auf ca. $8 \cdot 10^{-4}$ Pa. Vor jeder neuen Zugabe wurde abgepumpt und auf die nächsthöhere Temperatur geheizt. In Abb. 47 ist der Verlauf der Adsorption von P(29), bezogen auf die Anfangsintensität $P_0(29)$ angegeben. Offensichtlich ist die Adsorption wesentlich langsamer als bei Eisenfilmen ohne präadsorbiertem Wasserstoff oder mit präadsorbiertem Natrium (vgl. Tabelle 9).

Weiterhin stellt man fest, daß die Adsorption bei 323 K und 357 K langsamer als bei 273 K verläuft. Nach 30 min. sind erst $2,0 \cdot 10^{11}$ Molek./cm² adsorbiert (vgl. Tabelle 10). Bei 403, 449 und 527 K ist sie wieder schneller als bei 357 K. Die Ursache ist darin zu suchen, daß der Wasserstoff beim Heizen von 357 K auf 403 K zum größten Teil unter Abpumpen und auch während der Adsorptionsmessungen bei 403 K desorbiert wurde, und somit zusätzliche freie Zentren für die Adsorption des Stickstoffs zur Verfügung standen. Vor den Zugaben bei 403, 449 und 527 K wurde kein neuer Wasserstoff adsorbiert. Die Adsorptionsgeschwindigkeit bleibt trotz des desorbierten Wasserstoffs deutlich langsamer als bei reinen Eisenfilmen.

Ein Adsorptionsversuch bei 327 K über 13 h ergab eine Zahl adsorbierter Teilchen von $4,2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² bei einem Anfangsdruck von 0,14 Pa. Dieser Wert liegt im Bereich der Belegungszahlen, wie sie auch bei anderen unterschiedlich vorbehandelten Eisenfilmen gefunden wurden (vgl. Tabelle 3). Das Experiment fand statt bei Anwesenheit von $2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² Wasserstoff auf der Eisenoberfläche, der bei Raumtemperatur neu zugegeben worden war.

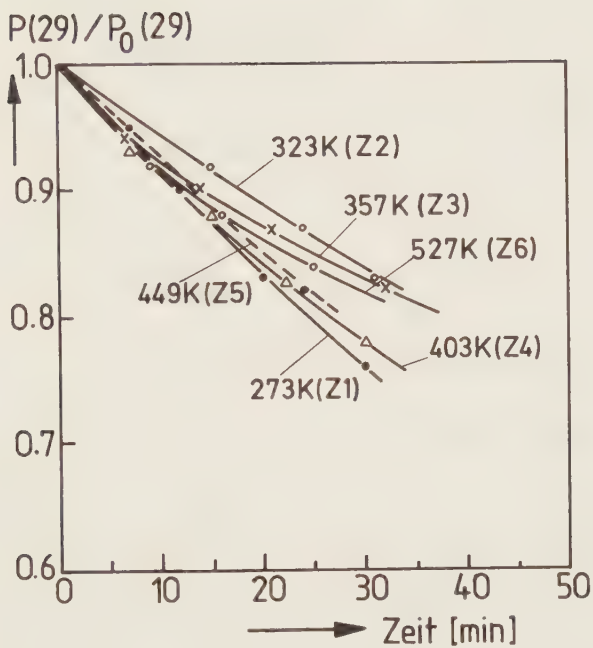


Abb. 47: Verlauf der Intensität von $P(29)$ bei der Adsorption von angereichertem Stickstoff auf einem mit $1,1 \cdot 10^{15}$ Molek./cm² Wasserstoff belegten Eisenfilm, bezogen auf die Anfangsintensität $P_0(29)$.

Tabelle 10: Vergleich der Zahlen n_{ad} adsorbierter Stickstoffmoleküle 30 min nach der 1. Zugabe bei unterschiedlich vorbehandelten Eisenfilmen.

Kapitel Nr.	Film	Anfangsdruck [Pa]	T [K]	n_{ad} (30 min) [Molek./cm ²]
6.1.1.	Fe	$1,2 \cdot 10^{-3}$	273	$7,3 \cdot 10^{11}$
6.3.1.	Fe/Na	$8,8 \cdot 10^{-4}$	293	$5,6 \cdot 10^{11}$
6.4.1.	Fe/H ₂	$9,0 \cdot 10^{-4}$	273	$2,0 \cdot 10^{11}$
6.5.1.	Fe/Na/H ₂	$9,9 \cdot 10^{-4}$	273	$1,1 \cdot 10^{11}$

6.4.2. Stickstoffisotopenaustausch

Am Ende der oben beschriebenen Adsorptionsmessungen erfolgte die Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase in der Meßzelle mit dem Massenspektrometer. Bei sämtlichen angewandten Meßtemperaturen von 273, 323, 327, 357, 403, 449 und 527 K war das Verhältnis $P(29)/P(30)$ dasselbe wie beim eingesetzten, mit ¹⁵N angereicherten Stickstoff-Anfangsgemisch. Das Ausbleiben eines meßbaren Isotopenaustausches bei diesen Temperaturen entspricht den Ergebnissen bei Eisenfilmen ohne präadsorbierten Wasserstoff (Kap. 6.1.2.), bei Natriumfilmen (Kap. 6.2.2.), und bei dem Eisen/Natrium-Film (Kap. 6.3.2) in Anwesenheit der Gasphase.

6.4.3. Desorptionen

Im Anschluß an die Adsorption von $4,2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereicherten Stickstoffs bei $2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² präadsorbiertem Wasserstoff, der bei Raumtemperatur neu zugegeben worden war, fand ein Desorptionsexperiment statt. Nach Abpumpen der restlichen Gasphase wurde die Apparatur mit Ausnahme der Meßzelle ausgeheizt und vor Beginn der thermischen Desorption die Meßzelle bis auf $8,3 \cdot 10^{-6}$ Pa bei 327 K ausgepumpt. Die Desorption durch Heizen der Meßzelle auf 653 K ergab das in Abb. 48 dargestellte Desorptionsspektrum. Es unterscheidet sich abgesehen vom Wasserstoff, nicht wesentlich von demjenigen, das bei einem reinen Eisenfilm erhalten wurde (Abb. 27). Die Spezies P(29) und P(30) treten erst bei den höchsten Temperaturen meßbar in Erscheinung. Das Verhältnis $P(29)/P(30)$ ist bei 660 K wegen der Anwesenheit von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit 5,0 größer als das für die

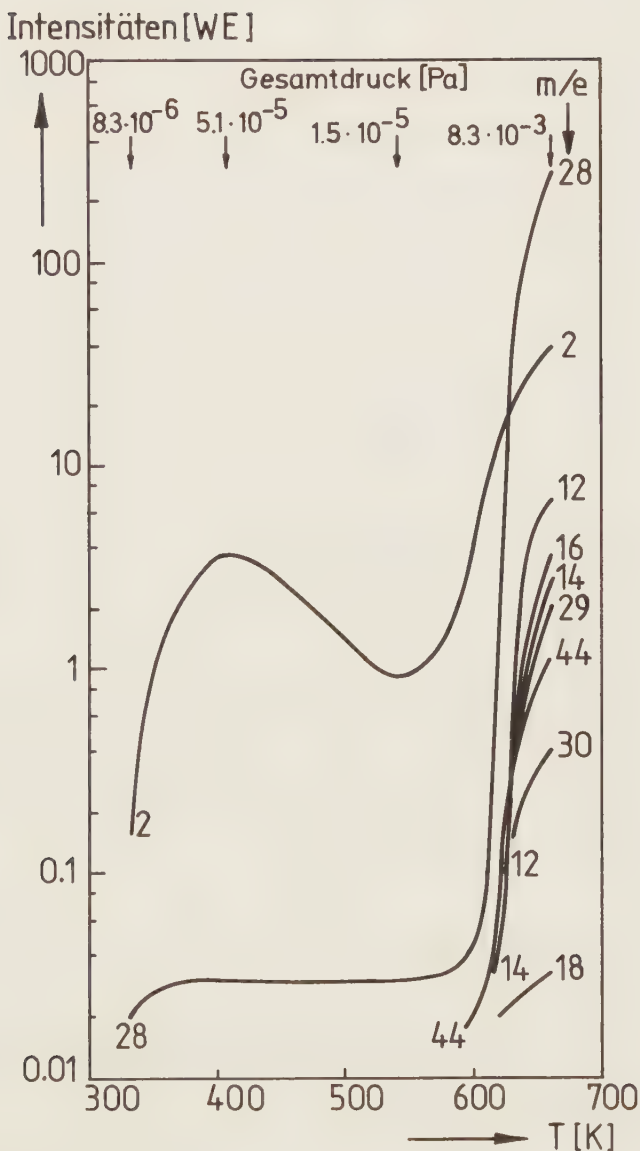


Abb. 48: Desorptionsspektrum von einem mit $4,2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff und $2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² Wasserstoff belegten Eisenfilm.

Der Film wurde vor der Desorption nicht oxidiert.

statistische Gleichgewichtseinstellung zwischen den Stickstoffisotopen erwartete von 4,1.

6.4.4. Diskussion der Ergebnisse

Die Anwesenheit von präadsorbiertem Wasserstoff auf der Oberfläche des Eisenfilms verursacht eine deutlich langsamere Adsorption von Stickstoff, als bei reinen Eisenfilmen beobachtet wurde (vgl. Tabelle 9). Offensichtlich besetzt Wasserstoff diejenigen Adsorptionsplätze, die beim reinen Eisenfilm auch vom Stickstoff aufgesucht werden. Die Beschleunigung der Adsorption nach der Desorption des größten Teils des Wasserstoffs beim Heizen von 357 K auf 403 K stützt diese Annahme. Die Geschwindigkeit der Stickstoffadsorption ist danach immer noch wesentlich langsamer als bei reinen Eisenfilmen. Die Ursache hierfür könnte sein, daß ein Teil des Wasserstoffs bei 403, 449 und 527 K irreversibel adsorbiert ist und Adsorptionsplätze für Stickstoff nach wie vor blockiert. Nach einem Hinweis von Schulz und Schäfer /19/ existiert eine Wasserstoffspezies im Eisengitter, die erst oberhalb des α - γ -Umwandlungspunktes abgegeben wird. Die beobachtete Verzögerung der Stickstoffadsorption steht im Gegensatz zu den Ergebnissen sowohl von Tamaru /52/, der über eine starke Beschleunigung der Stickstoffchemisorption bei 523 K in Anwesenheit von Wasserstoff berichtet, als auch von Ertl /65/, der bei 655 K auf einem Fe(111)-Einkristall eine Beschleunigung der Stickstoffadsorption findet, wenn die Gasphase sich aus $N_2 : H_2 = 1 : 6$ bei einem Gesamtdruck von $\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa zusammensetzt. Bei Abwesenheit von Wasserstoff ist die Adsorption deutlich langsamer, was anhand von UPS-Spektren aufgezeigt wurde. Eine Erklärung für diesen Effekt steht bis dato aus.

Die eigenen Ergebnisse der Adsorptionsmessungen stimmen eher mit jenen von Ponc und Knor /24/ überein. Diese Autoren belegten bei 273 K unter einem Druck von 1 Pa einen Eisenfilm vollständig mit Wasserstoff. Nach Abpumpen der Gasphase bei derselben Temperatur blieben 70 bis 75 % des ursprünglich auf der Oberfläche vorhandenen Wasserstoffs irreversibel adsorbiert. Auf diesem so vorbehandelten Eisen wurde bei 273 K überhaupt kein Stickstoff adsorbiert.

Der über eine Zeit von 13 h durchgeführte Adsorptionsversuch ergab trotz Behinderung der Adsorption durch präadsorbierten Wasserstoff eine bei Langzeitversuchen im üblichen Rahmen liegende Zahl adsorbierter Teilchen

von $4,2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² (vgl. Tabelle 3 in Kapitel 6.1.1.). Aus den vorliegenden Ergebnissen kann man dafür keine eindeutige Erklärung geben. Es ist denkbar, daß Stickstoff bei hinreichend langer Zeit über die wenigen Zentren adsorbiert wird, die nicht von Wasserstoff besetzt sind. Stickstoff könnte dann auch den Wasserstoff von dessen Adsorptionsplätzen verdrängen, wozu er aufgrund der mit 586 kJ/mol wesentlich festeren Fe-N_{ad}-Bindung /65/ gegenüber 272 kJ/mol bei Fe-H_{ad} in der Lage wäre. Das Ausbleiben von NH-Addukten deutet darauf hin, daß adsorbierter Stickstoff unter den angewandten Bedingungen auf Eisen nicht mit adsorbiertem Wasserstoff reagiert. Dies steht in Übereinstimmung mit entsprechenden Schlußfolgerungen von Ertl. Dieser Autor gibt für die

Fe-NH _{ad} -Bindung eine Energie von ca. 419 kJ/mol,	
für Fe-NH _{2ad}	272 kJ/mol,
für Fe-N _{ad}	586 kJ/mol, und
für Fe-H _{ad}	272 kJ/mol an /65/.

Nachdem Wasserstoff und Stickstoff durch Desorption nachgewiesen werden können, sollte dies bei entstandenen NH- und NH₂-Spezies ebenfalls möglich sein, nachdem deren Adsorptionsbindungsenergien zwischen jenen für N_{ad} und H_{ad} liegen.

Das Ausbleiben eines meßbaren Isotopenaustausches in Gegenwart der Gasphase entspricht der Erwartung, weil die Meßtemperaturen von 273 K bis 527 K dafür zu niedrig lagen.

6.5. Meßergebnisse bei Eisenfilmen mit präadsorbiertem Natrium und Wasserstoff

6.5.1. Adsorption von Stickstoff

Auf einem bei Raumtemperatur aufgedampften, 9,9 nm dicken und 1 h bei 333 K getemperten Eisenfilm wurden ebenfalls bei Raumtemperatur 0,21 mg Natrium (4 nm) während 2,3 h mit der Elektrolysemethode aufgedampft. Es ergab sich eine Änderung des Oberflächenpotentials $\Delta\phi$ um 450 mV, was in der Klemper-schen Kurve in Abb. 42 einem Bedeckungsgrad θ von 0,1 entspricht. Die Ab-hängigkeit der umgesetzten Ladung von $\Delta\phi$ war qualitativ dieselbe wie in Abb. 43.

Nach Einkühlen der Meßzelle auf 273 K erfolgte mit 7 Zugaben eine Wasserstoff-belegung von insgesamt $2,0 \cdot 10^{15}$ Molek./cm² ($\theta \approx 0,87$), was aus dem Druck in der Gaspipette und dem Gleichgewichtsdruck nach der jeweiligen Zugabe be-rechnet wurde.

Nach Abpumpen des restlichen Wasserstoffs in der Gasphase wurde der so vorbe-handelte Film mit 4 Zugaben angereicherten Stickstoffs bei 273 K, 327 K, 363 K und 378 K belegt. In derselben Reihenfolge waren die Anfangsdrucke $9,90 \cdot 10^{-4}$ Pa; $1,14 \cdot 10^{-3}$ Pa; $1,84 \cdot 10^{-3}$ Pa; und $1,79 \cdot 10^{-3}$ Pa. Den Verlauf von $P(29)$, der auf die jeweilige Anfangsintensität $P_0(29)$ bezogen ist, zeigt die Abb. 49. Die Adsorption verhält sich wie bei dem in Kap. 6.4.1. be-schriebenen Eisenfilm mit präadsorbiertem Wasserstoff ohne Natrium. Das heißt, der Wasserstoff hat auch hier einen adsorptionsverzögernden Effekt. Eine Temperaturabhängigkeit ist nicht eindeutig festzustellen.

Ein Adsorptionsexperiment bei 343 K über eine Zeit von 12 h ergab eine Zahl adsorbierter Stickstoff-Teilchen von $6,0 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² bei einem Anfangs-druck von 0,18 Pa. In Tabelle 3 ergibt sich daraus kein signifikanter Unter-schied zu den anderen Eisenfilmen.

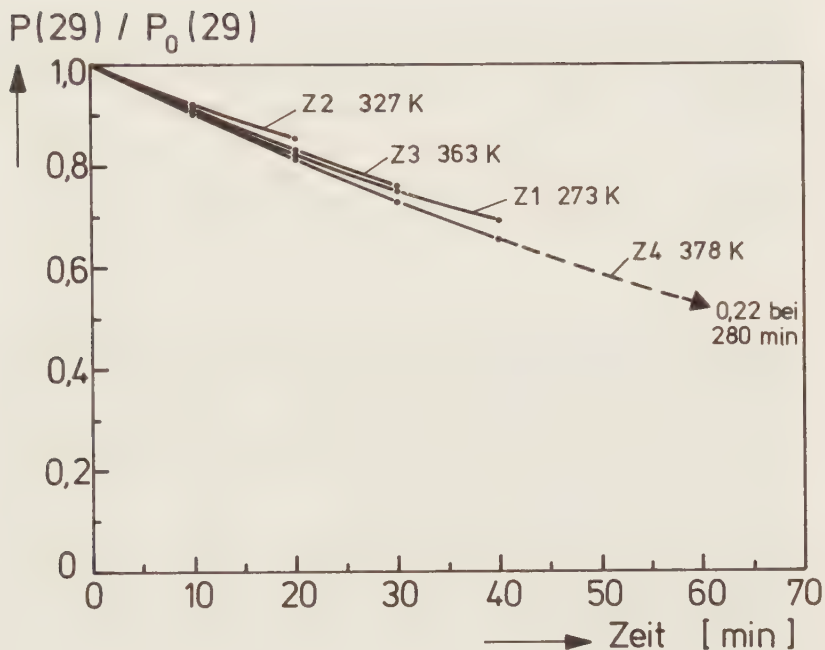


Abb. 49: Verlauf der Intensität von P(29) bei der Adsorption von angereichertem Stickstoff auf einem mit Natrium und Wasserstoff belegten Eisenfilm bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf die Anfangsintensität $P_0(29)$.

6.5.2. Stickstoffisotopenaustausch

Im Anschluß an die Adsorptionsmessungen wurden Massenspektren der Gasphase aufgenommen. Bei allen Meßtemperaturen von 273 K, 327 K, 363 K, und 378 K war in Anwesenheit der Gasphase keine Änderung des Verhältnisses $P(29)/P(30)$ festzustellen. Diese Temperaturen liegen für einen meßbaren Isotopenaustausch offenbar zu niedrig. Die Massenspektren gaben keine Hinweise auf N-H-Addukte.

6.5.3. Desorptionen

Der oben beschriebene, mit 0,21 mg Natrium, $2 \cdot 10^{15}$ Molek./cm² Wasserstoff und $6 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff belegte Eisenfilm wurde nach Ausheizen der Apparatur mit Ausnahme der Meßzelle einer thermischen Desorption unterzogen. Der Film war vor der Desorption nicht oxidiert worden. Das Desorptionsspektrum unterscheidet sich nur unwesentlich von demjenigen in Abb. 48, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wird. Auch bei diesem Experiment gab es keine Hinweise auf die Existenz von N-H-Addukten.

Es ist anzunehmen, daß das Ausbleiben von N-H-Addukten die Folge sowohl des zu niedrigen Drucks von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ Pa bei den obigen 4 Stickstoffzugaben, bzw. 0,17 Pa bei der Langzeit-Adsorption, als auch einer zu kurzen Verweilzeit der Gasphase über dem Film ist. Wenn sie entstanden wären, dann hätten sie sich bei dem geschilderten Desorptionsexperiment zu erkennen geben müssen. Daraus folgt, daß man unter den angewandten Bedingungen N-H-Addukte als Vorstufen des Ammoniaks prinzipiell nicht finden kann, obwohl das chemische System von seiner Zusammensetzung her (Eisen/Natrium/Stickstoff_{ad}/Wasserstoff_{ad}/Stickstoff_{Gas}/Wasserstoff_{Gas}/ zu entsprechenden Reaktionen befähigt sein muß. Da zur Bildung von N-H-Addukten auf Eisen/Natrium-Filmen offensichtlich ein höherer Druck notwendig ist, wurde versuchsweise ein entsprechendes Experiment bei 294 Pa Gesamtdruck durchgeführt. Die Zusammensetzung der Gasphase war: Natürlicher Stickstoff: Wasserstoff = 1:1. Diese Gasphase befand sich bei 430 K während 12 h über einem Eisen/Natrium-Film, der folgendermaßen hergestellt worden war:

In einem trichterförmig gewickelten Heizdraht befanden sich 33 mg Natriumazid (nicht mit ¹⁵N angereichert). Unter Abpumpen wurde dieses Azid langsam zersetzt, wobei ein gleichmäßig aufwachsender, metallisch glänzender Natriumfilm entstand, dessen Widerstand jedoch größer als 300 MΩ blieb. Die Meßzelle war dabei auf Raumtemperatur. Nach 20 min. war die Zersetzung beendet. Aus der eingesetzten Menge des Azids berechnet sich das Natriumgewicht zu ca. 11 mg und die Schichtdicke zu 220 nm. Auf diesen Film wurde anschließend Eisen aufgedampft. Dabei war die Abnahme des Widerstands auf 70 Ω genau wie reinen Eisenfilmen meßbar. Die Schichtdicke belief sich auf 11,6 nm.

Klemperer /81/ untersuchte diesen Vorgang mit einer Diodenmessung. Dabei war keine Änderung des Austrittspotentials des zuerst aufgedampften Natriumfilms festzustellen. Er folgerte daraus, daß das Eisen bei 273 K vollständig von Natrium überzogen worden war. Da beim Aufdampfen des Natriumfilms keine Änderung des Widerstands zu beobachten war, ist anzunehmen, daß der Film trotz der hohen Schichtdicke in koagulierter Form, d.h. mit einer Inselstruktur vorlag. Es ist deshalb auch eine Kondensation des Eisens zwischen den Inseln denkbar.

Mit diesem Eisen/Natrium-Film wurden Desorptionsmessungen vorgenommen, nachdem die oben angegebene Gasphase aus Stickstoff und Wasserstoff 12 h bei 430 K darüber stand. Nach Abpumpen, Ausheizen der Apparatur mit Ausnahme der Meßzelle und nochmaligem Abpumpen aus der Meßzelle auf $1,8 \cdot 10^{-4}$ Pa wurde das in Abb. 50 dargestellte Desorptionsspektrum registriert. Im Vergleich zu allen vorangehenden Desorptionsspektren war der Druckanstieg so stark, daß bei 460 K der Meßbereich des Massenfilters, und bei 550 K der des Ionisationsmanometers IM1 überschritten wurde. Deshalb ist es nicht möglich, die Maxima von P(2) und des Gesamtdrucks genau zu bestimmen. Für Wasserstoff existiert ein Maximum zwischen 460 und 530 K, und ein zweites zwischen 570 und 640 K. Der Gesamtdruck weist zwischen 540 K und 590 K ein Maximum auf. Um die desorbierenden Gase besser bewältigen zu können, erfolgte beim selbsttätigen Abschalten des IM1 wegen Drucküberlastung bei 550 K das Öffnen des Ventils VK1, so daß beide Diffusionspumpen, P2 und P3, die Meßzelle entleerten. Diese Maßnahme ist ohne Einfluß auf die Existenz der Maxima von P(28), weil zwischen 500 K und 550 K genügend Meßpunkte vorliegen, die das Absinken von P(28) in diesem Temperaturbereich sicherstellen. Die Intensitäten aller Spezies liegen nach Öffnen von VK1 bei 550 K relativ zu niedrig gegenüber jenen unterhalb von 550 K.

6.5.4. Diskussion der Ergebnisse

Aus dem Vergleich der Abb. 47 und 49 geht hervor, daß Natrium den adsorptionshemmenden Einfluß des Wasserstoffs nicht kompensiert. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß nach den Ergebnissen des Kap.6.2.1. das auf diese Weise erzeugte Natrium sehr wenig Stickstoff adsorbiert. Stickstoff bevorzugt somit die Zentren am Eisen, unabhängig davon, ob Natrium vorhanden ist oder nicht. In Tabelle 9 ist nach einer Adsorptionszeit von 36 min. eine Abnahme der Stickstoff-Intensität auf 72% des Anfangswerts angegeben, wenn der Eisen/Natrium-Film, und 73%, wenn der Eisenfilm mit prä-adsorbiertem Wasserstoff belegt worden war. Der adsorptionsbeschleunigende Effekt des Natriums gegenüber reinem Eisen (vgl. Tab.9) scheint durch die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoff mehr als kompensiert zu sein.

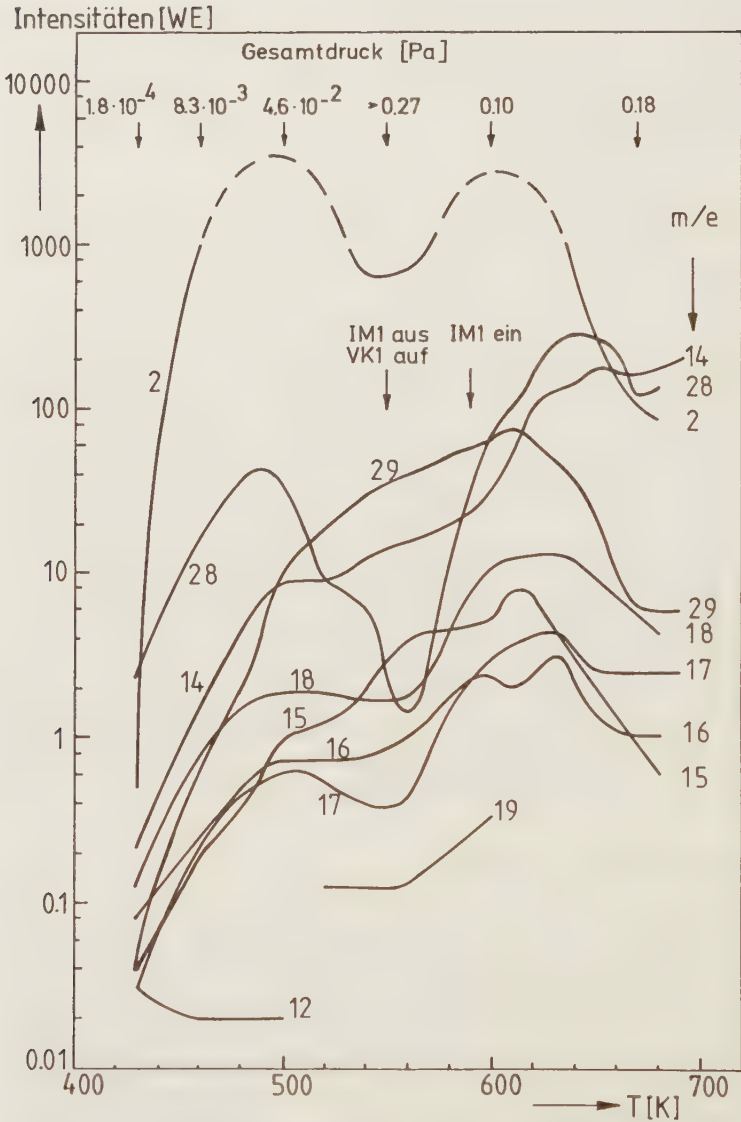


Abb. 50: Desorptionsspektrum von einem Eisen/Natrium-Film nach Einwirkung von 294 Pa Stickstoff und Wasserstoff (1:1) bei 430 K während 12 h, und abpumpen der Gasphase. Dieser Film wurde vor der Desorption nicht oxidiert.

Für den oben genannten, mit 0,21 mg Natrium, $2 \cdot 10^{15}$ Molek./cm² Wasserstoff und $6 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² Stickstoff belegten Eisenfilm gelten die Ausführungen zu den Desorptionen in den Kapiteln 6.3.3., 6.3.4., sowie 6.4.3. und 6.4.4. analog. Deshalb konzentriert sich die weitere Diskussion auf den zweiten Eisen/Natrium-Film, der sich 12 h bei 430 K unter einer Gasphase befand, die sich aus natürlichem Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 zusammensetzte.

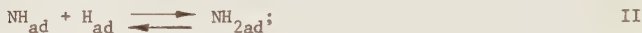
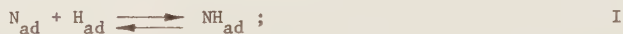
In diesem Desorptionsspektrum (Abb.50) liegen sämtliche Partialdrucke wesentlich höher als in allen vorangegangenen Spektren. Der maximal auftretende Wasserstoffdruck (näherungsweise identisch mit dem Gesamtdruck) liegt mit mehr als 0,27 Pa mindestens um den Faktor 100 über demjenigen, der in derselben Apparatur bei einer Belegung $\theta=1,1$ bei reinen Eisenfilmen in der Borgmannschen Arbeit /20/ gefunden wurde ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa). Das deutet darauf hin, daß dieser Eisen/Natrium-Film auf Grund der großen Natrium-Menge und der von den anderen Filmen abweichenden Herstellungsweise von den übrigen Filmen völlig abweichende Eigenschaften hat.

Wasserstoff und P(28) verlaufen weitgehend parallel und weisen zwei Maxima bei 490 K und 600 K bis 640 K auf. Dieses gleichsinnige Verhalten könnte den Gedanken an einen zerfallenden Adsorptionskomplex zwischen Stickstoff und Wasserstoff nahelegen. So fand Kölbel/82/ bei der Desorption bei 323K nach vorangegangener Adsorption von Stickstoff/Wasserstoff-Gemischen bei $5,33 \cdot 10^4$ Pa und 323K auf gekörntem Eisen (3,5mm), daß mehr als ein Viertel der adsorbierten Gasmenge als ein Gemisch der Zusammensetzung Stickstoff : Wasserstoff = 1:1 desorbiert wurde, und zwar unabhängig vom eingesetzten Stickstoff : Wasserstoff-Verhältnis. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß im vorliegenden Falle beide Maxima von einem zerfallenden Komplex stammen, da P(2) bis T=600 K um mehr als den Faktor 100 P(28) übertrifft. Wenn der Wasserstoff allerdings einen stabilisierenden Effekt auf den adsorbierten Stickstoff ausübt, dann wäre die Desorption des Stickstoffs zu verstehen, wenn dieser Effekt beim Abpumpen des Wasserstoffs wegfällt. Die großen Mengen jedes Gases sind eine Folge des angewandten hohen Drucks bei der Adsorption und wahrscheinlich auch der Struktur des Films, die im einzelnen jedoch unbekannt ist.

Noch schwieriger gestaltet sich die Interpretation des Auftretens und des Verlaufes von P(14), P(15), P(16) und P(29).

Die Intensität von P(15) ist zwischen 500 K und 630 K bis zu 4mal größer als von P(16). Da P(12) verschwindend niedrig liegt, kommen für P(15) und P(16) nur Teilchen in Frage, die Stickstoff enthalten. Diese Aussage ist im Vergleich zu den Ausführungen in Kap.6.2.4. (Natriumfilme) relativ sicher zu treffen.

Wenn P(15) mit NH und P(16) mit NH_2 identifiziert wird, dann bieten sich die folgenden Entstehungswege an:



Daraus wäre zu verstehen, daß P(15) größer als P(16) ist.

Ein direkter Nachweis von NH als echtes Reaktionsprodukt gelang Fogel /75/ mit SIMS in einer Gasphase aus $4 \cdot 10^{-3}$ Pa Stickstoff und $12 \cdot 10^{-3}$ Pa Wasserstoff über einer Eisenfolie. Diese Meßmethode könnte jedoch zu einer starken Beeinflussung der Vorgänge auf der Oberfläche führen. In diesem Druckbereich wurden N-H-Addukte in der eigenen Arbeit, und auch von Ertl /65/ nicht beobachtet.

Unter dem hohen Stickstoffpartialdruck von 147 Pa könnten aus molekular adsorbiertem Stickstoff und adsorbiertem Wasserstoff auch Reaktionsprodukte wie N_2H , N_2H_2 , N_2H_3 und N_2H_4 entstanden sein. Jedoch waren die Molekülionen der Masse 30, 31 und 32 nicht zu beobachten, die betreffenden Spezies waren also in der Gasphase nicht vorhanden.

Die Natur der Spezies P(29) und ihr Entstehungsweg kann nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse nicht nachgewiesen werden. Es bietet sich die Spezies N_2H als Hydrierungsprodukt an. Nach Brill /72, 73/ verläuft die Hydrierung des Stickstoffs auf der (111)-Fläche des Eisens über von vorn herein molekular adsorbierten Stickstoff, und Zwischenprodukte vom Typ N_2H_x mit N_2H als erster Hydrierungsstufe. Durch Feld-Desorption wurde von Schmidt /54/ N_2H nach vorangegangener Einwirkung von Stickstoff/Wasserstoff-Gemischen auf eine Eisenspitze massenspektrometrisch nachgewiesen.

Die Intensität von P(14) verläuft parallel zu P(28) bis zu dessen Maximum bei 490 K. Das Verhältnis P(28)/P(14) beträgt etwa 8 bis 10, was auf doppelt ionisierten Stickstoff (28) schließen läßt. Es ist überraschend, daß sich P(14) mit steigender Temperatur sozusagen selbständig macht. Zunächst folgt oberhalb von 490 K bis 590 K eine Parallelität zu P(29). Ab 590 K nähert sich P(14) der Spezies P(28) an, und übersteigt sogar deren Intensität bei 665 K. Dies ist ungewöhnlich, weil P(14) daraufhin zum Teil mit einer eigenständigen Spezies identifiziert werden muß, die nicht Kohlenstoff enthält.

Das Auftreten der Teilchen P(14), P(15), P(16) und P(29) als Zwischenprodukte der Stickstoffhydrierung ist also durchaus verständlich und aufgrund der Arbeiten anderer Autoren wahrscheinlich. Es ist jedoch nicht ohne weiteres zu verstehen, wie diese instabilen Produkte vom Eisen desorbieren und über die Leitungswege bis ins Massenfilter gelangen.

Das zuletzt besprochene Desorptionsexperiment (Abb. 50) hat gezeigt, daß trotz Abpumpen der Gasphase vor der Desorption auf $1,8 \cdot 10^{-4}$ Pa eine Oberflächenbedeckung verblieb, die für die ursprünglich vorhandenen thermodynamischen Bedingungen und für die Wirkung des Eisen/Natrium-Films als Katalysator charakteristisch war. Dies gilt auch für alle vorher aufgenommenen Desorptionsspektren. Im Desorptionsspektrum spiegeln sich also trotz Abpumpen der Gasphase die bei der statischen Messung angewandten Bedingungen wieder.

7. MESSUNGEN AN EINER EISENFOLIE

7.1. Adsorptionsmessungen

Die Verfahrensweise bei der Adsorption von Stickstoff auf einer Eisenfolie war dieselbe wie bei den Eisenfilmen, das heißt, sie wurde bei geschlossenem Ventil VK1 durchgeführt, um den Einfluß der Kühlfallen F5 und F6 zu eliminieren. Zum Zeitpunkt der Stickstoffzugaben befand sich die Folie bereits auf der Meßtemperatur, die bei den Adsorptionsmessungen zwischen 358 K und 923 K variiert wurde. Der Anfangsdruck bewegte sich bei den Zugaben zwischen $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa und $1,6 \cdot 10^{-3}$ Pa. Da in diesen Grenzen keine signifikante Druckabhängigkeit der Adsorption gegeben ist, erfolgt die Darstellung des Adsorptionsverlaufes wie bei den Messungen an Eisenfilmen durch Normierung der Intensität von P(29) auf dessen Anfangsintensität. Diese Kurven, die alle im selben Punkt beginnen, lassen eine eventuell vorhandene Temperaturabhängigkeit der Adsorption besser erkennen, als bei der Auftragung des absoluten Partialdrucks des Stickstoffs. Vor jeder neuen Zugabe wurde abgepumpt und die Folie auf die nächsthöhere Temperatur geheizt. In den Abb. 51 und 52 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Die Adsorption des Stickstoffs verläuft bei allen Temperaturen wesentlich langsamer als bei reinen Eisenfilmen. Dort war der Partialdruck nach 35 min. bei der 1. Zugabe bei 273 K auf 29% des Anfangsdrucks von $1,2 \cdot 10^{-3}$ Pa abgefallen, (vgl. Tabelle 9) während hier bei der 1. Zugabe (573 K) nach 36 min. nur etwa 76%, und bei der 10. Zugabe (358 K) nur etwa 86% zu verzeichnen sind. Selbst die am schnellsten verlaufenden Adsorptionen (678 K und 573 K) sind noch langsamer als jene bei Eisenfilmen mit präadsorbiertem Wasserstoff (73%). Die Ursache dürfte auf den Reinheitsgrad der Folie zurückzuführen sein, der vom Hersteller mit 99,5% angegeben wird, oder auf Vorbelegungen (bezüglich der Reinigung vergleiche Kapitel 3.8.). Bei der Anfangssteigung der Kurven ist eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Mit steigender Temperatur verläuft die Adsorption zunächst im allg. schneller, ab 678 K wieder langsamer. Die Erklärung für die ansteigende Adsorptionsgeschwindigkeit zwischen 358 K und 678 K liegt in der notwendigen Aktivierung des Stickstoffs bei der Adsorption auf Eisen, die bereits in Kapitel 6.1.1. nachgewiesen wurde. Oberhalb von 678 K führt die zunehmende Desorption von Stickstoff zu einer langsameren Partialdruck-Abnahme. Die Knicke in den Kurven bei 783 K und 838 K sind auf Fehler bei der Probenahme über die Ventile VK2 und VK6 zurückzuführen.

Aus den Anfangssteigungen r_{ad} des Adsorptionsverlaufes bei niedrigen Tempe-

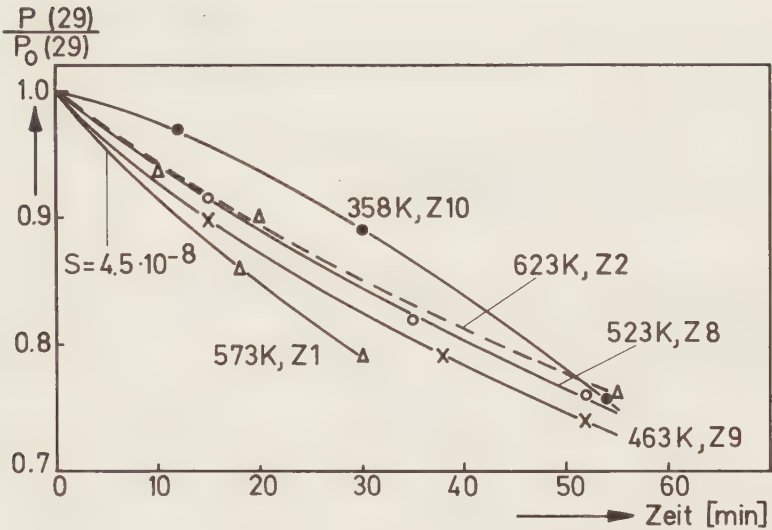


Abb. 51: Verlauf der Stickstoffadsorption auf einer Eisenfolie zwischen 358 K und 623 K.
Anfangsdrucke je $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.

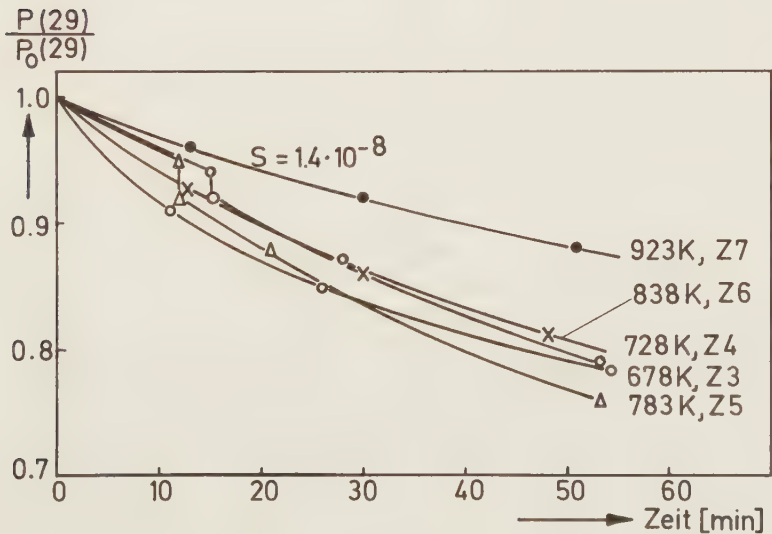


Abb. 52: Verlauf der Stickstoffadsorption auf einer Eisenfolie zwischen 678 K und 923 K.
Anfangsdrucke je $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.

raturen läßt sich durch eine Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergie der Adsorption ermitteln. Hierzu geht man aus von der Gleichung I in Kapitel 4.3.:

$$r_{ad} = n \frac{p_z^n}{(2\pi mkT_m)^{1/2}} (1-\theta)^r \cdot e^{-E_A/RT_F} ; \quad I$$

Da $(1-\theta)^r$ wegen der niedrigen Belegung gleich 1 gesetzt werden kann, und bei allen Zugaben nahezu derselbe Anfangsdruck gegeben ist, ergibt sich durch Zusammenfassung der Konstanten zu A:

$$r_{ad} = A \cdot T_m^{-1/2} \cdot e^{-E_A/RT_F} ; \quad II$$

$$r_{ad} \cdot T_m^{1/2} = A \cdot e^{-E_A/RT_F} ; \quad III$$

$$\ln(r_{ad} \cdot T_m^{1/2}) = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T_F} ; \quad IV$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der aktivierten Adsorption von Stickstoff auf Eisen ist die Dissoziation des Stickstoffmoleküls. Weil dieser Vorgang auf der Oberfläche der Folie stattfindet, wird im Exponentialfaktor die Temperatur T_F der Folie eingesetzt.

Unter den angewandten Drucken von weniger als $1,6 \cdot 10^{-3}$ Pa sind nach der kinetischen Gastheorie zwischen den Molekülen in der Gasphase bei den gegebenen Dimensionen der Meßzelle keine Stöße zu erwarten. Deshalb existieren im wesentlich zwei Arten von Molekülen, die sich im Energieinhalt unterscheiden: Die eine Art bezieht ihre Energie durch kurzes Verweilen an der Folie, die andere durch kurzes Verweilen an der Zellenwand. Folie und Zellenwand besitzen etwa gleich große Oberflächen, weshalb auch die Anzahl der Moleküle jeder Sorte etwa gleich groß ist. Da die Temperatur eine kinetisch begründete Größe ist, und unter den Molekülen kein Energieaustausch erfolgt, ist die Annahme einer aus $T_W = 285$ K und T_F arithmetisch gemittelten Temperatur T_m gerechtfertigt. Dabei ist allerdings zusätzlich angenommen, daß während der Verweilzeit an den Oberflächen ein vollständiger Energieaustausch (Akkommodationskoeffizient = 1) eingetreten ist.

Das Ergebnis der Auftragung von $\ln(r_{ad} \cdot T_m^{1/2})$ über $1/T_F$ ist in Abb. 53 wiedergegeben.

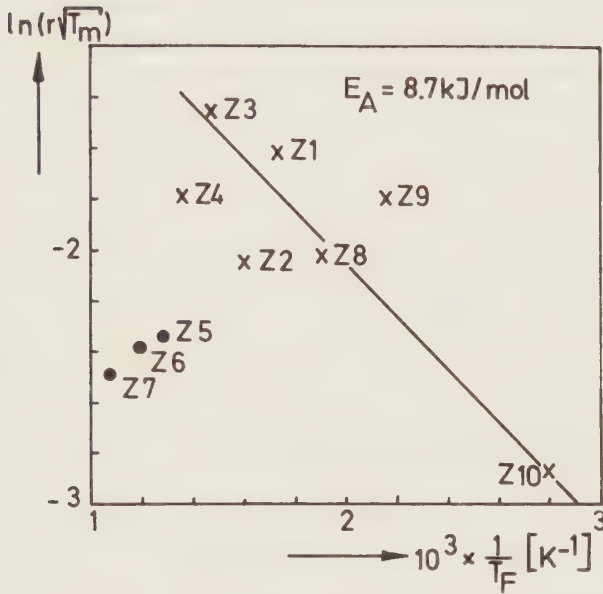


Abb. 53: Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A für die Adsorption von Stickstoff auf einer Eisenfolie.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie dürfen nur solche Werte (Temperaturen) herangezogen werden, bei denen die Desorptionsgeschwindigkeit noch sehr klein gegenüber der Adsorptionsgeschwindigkeit ist. Die Zugaben Z5-Z7, die bei Temperaturen oberhalb 780 K erfolgten, sind deshalb nicht berücksichtigt worden. Aufgrund der Streuung der Meßwerte ergibt sich eine gemittelte Aktivierungsenergie von 8,7 kJ/mol. Sie liegt im Bereich der auch bei Eisenfilmen gefundenen Werte von etwa 5 bis 10 kJ/mol bei vergleichbaren Belegungen.

Die Berechnung der Zahl n_{ad} adsorbierter Teilchen geschieht über die Beziehung $n_{\text{ad}} = \Delta p \cdot F$ (vergleiche Kapitel 4.1.). Jedoch sind wegen des Temperaturgradienten in der Meßzelle (Folie bis zu 923 K, Zellenwand 285 K) weder der Faktor F , noch der Druck in der Zelle genau bekannt. Deshalb erfolgt eine näherungsweise Berechnung von n_{ad} unter der Annahme, daß der in den Abb. 51 und 52 gefundene Abfall von $P(29)/P_0(29)$ der Abnahme des Stickstoffdrucks in der Zelle proportional ist. Dann ist zum Beispiel bei der Zugabe Z1 der Druck von $1,50 \cdot 10^{-3}$ Pa am Anfang auf 79% dieses Wertes nach 30 min., also auf $1,18 \cdot 10^{-3}$ Pa gesunken. Der tatsächlich gemessene Gesamtdruck konnte zu dieser Berechnung nicht herangezogen werden, da sich bei den hohen Temperaturen in der Zelle eine Desorption von Gas von der Zellenwand überlagert. Dagegen ließ sich die Abnahme der Intensität von $P(29)$ des Stickstoffmoleküls des Molekulargewichtes 29 durch Probenahme aus der Zelle massenspektrometrisch gut messen.

Im obigen Beispiel ist $\Delta p = 0,32 \cdot 10^{-3}$ Pa. Der Faktor F wird zur Berechnung von n_{ad} mit folgenden Werten angesetzt, die sich aus der Abb. 8 ergeben, wenn man für die Temperatur der Zelle die mittlere Temperatur T_m zwischen Folientemperatur (T_F) und Zellenwandtemperatur (T_W) einsetzt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Berechnung der Zahl n_{ad} adsorbierter Stickstoff-Teilchen und des Bedeckungsgrades θ auf einer Eisenfolie

Z	10	9	8	1	2	3	4	5	6	7
T_F [K]	358	463	523	573	623	678	728	783	838	923
$\frac{T_F + T_W}{2} = T_m$ [K]	322	374	404	429	454	482	507	534	562	604
$F \times 10^{-14}$	8,2	7,7	7,6	7,6	7,6	7,8	7,9	8,2	8,6	9,5
$p[\text{Pa}] \times 10^4$	3,7	3,9	3,6	3,2	3,6	3,3	2,8	3,6	3,2	1,8
$n_{\text{ad}} [\text{Molek}/\text{cm}^2] \times 10^{-11}$	3,0	3,0	2,7	2,4	2,7	2,6	2,2	3,0	2,8	1,7
$\sum n_{\text{ad}} [\text{Molek}/\text{cm}^2] \times 10^{-11}$	26,1	23,1	20,1	2,4	5,1	7,7	9,9	12,9	15,7	14,7
$\theta \times 10^3$	2,6	2,3	2,0	0,24	0,51	0,77	0,99	1,3	1,6	1,7

Der Berechnung des Bedeckungsgrades θ liegt eine Monoschichtbelegung von $1 \cdot 10^{15}$ Molek./cm² Stickstoff zugrunde. Die bei jeder Zugabe nach etwa 1 h erzielten Belegungen liegen in derselben Größenordnung wie bei der Messung an einem Eisenfilm in Kapitel 6.1.1.. Die Werte beziehen sich nur auf die Adsorption bei den durchgeführten Zugaben. Die absolut vorhandene Stickstoffbelegung ist jedoch nicht bekannt, weil die Eisenfolie von vornherein Stickstoff enthält, wie in Kapitel 7.2. und Abb. 54 festgestellt wird. Dieser Stickstoff ließ sich beim Entgasen vor Beginn der Messungen (vgl. Kapitel 3.8.) bei 820 K im Vakuum nicht vollständig ausheizen.

Die Beobachtung stimmt mit den Erfahrungen beim Ausglühen von Eisendrähten überein. Sie ließen sich selbst bei mehrtägigem Heizen auf wesentlich höhere Temperaturen (>1000 K) nicht vollständig von Stickstoff befreien. Die Genauigkeit der berechneten Belegungswerte erfährt durch die angewandte Verfahrensweise bei den Zugaben eine weitere Einschränkung. Beim Heizen auf die nächsthöhere Temperatur, was unter Abpumpen geschah, war die Desorption eines geringen Teils des vorher adsorbierten Stickstoffs nicht zu vermeiden. Diese Menge blieb bei der Berechnung der Belegungswerte unberücksichtigt. Ein Desorptionsversuch nach Abpumpen der Gasphase ergab, daß beim Heizen der Folie auf 933 K nur etwa 2% der insgesamt adsorbierten Stickstoffmenge desorbiert wurde (siehe Kapitel 7.3.).

Die im Verlauf der Adsorptionen bei 573 K und 923 K berechneten Haftkoeffizienten S sind in Tabelle 2 eingetragen. Sie betragen $4,5 \cdot 10^{-8}$ bei 573 K und einer Belegung von $5,7 \cdot 10^{10}$ Molek./cm², bzw. $1,4 \cdot 10^{-8}$ bei 923 K und einer Belegung von $1,6 \cdot 10^{12}$ Molek./cm².

Die zu der ermittelten Aktivierungsenergie gehörende Bedeckung θ von maximal $2,6 \cdot 10^{-3}$ wurde in die Abb. 30 übernommen. Der Punkt liegt im Bereich der bei Eisenfilmen gefundenen Ergebnisse, obwohl andere Meß- und Auswertemethoden zur Anwendung kamen.

7.2. Stickstoffisotopenaustausch

Die in Kapitel 7.1. durchgeführten Adsorptionsmessungen erlauben gleichzeitig die Berechnung des Stickstoffisotopenaustausches in Gegenwart der Gasphase aus den aufgenommenen Massenspektren. Zu Beginn jeder Messung war die Zusammensetzung des angereicherten Stickstoffs $P(28):P(29):P(30) = 3,2:2,2:1$. Die bei einer Folientemperatur von 358 K nach 53 min, und bei 923 K nach 51 min. registrierten Massenspektren sind in Abb. 54 dargestellt.

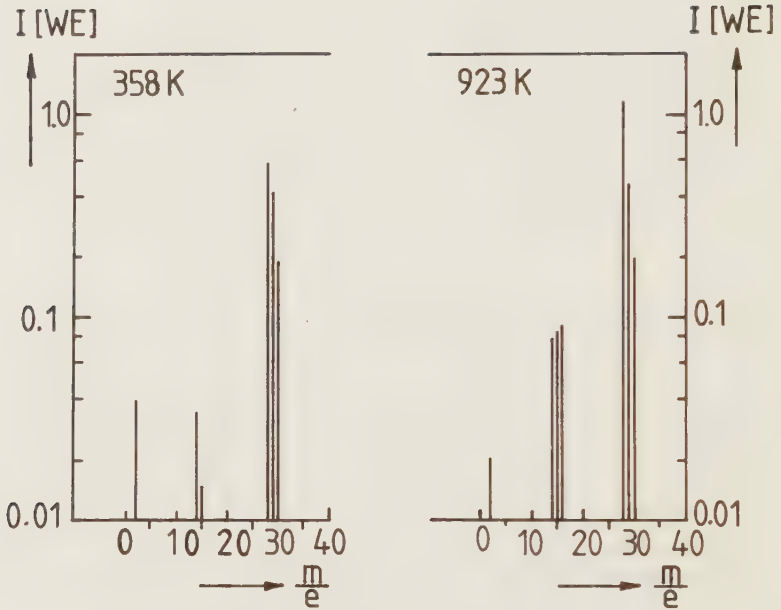


Abb. 54: Massenspektren der Gasphase über einer Eisenfolie
bei 358 K nach 53 min, bei 923 K nach 51 min.
Anfangsdruck je $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa angereicherter Stickstoff.

Es zeigt sich, daß die Folie außer den zugegebenen Gasen Wasserstoff und Methan weiteren Stickstoff der Masse 28 abgibt. Dieser natürliche Stickstoff muß von vornherein in der Folie vorhanden gewesen sein. Er tritt bei sehr hohen Temperaturen durch Desorption meßbar in Erscheinung. Sein Beitrag zur Intensität von P(29) über seinen ^{15}N -Gehalt kann die Berechnung des Isotopenaustausches wegen dessen verschwindend geringer Konzentration nicht stören. Dagegen muß sein Beitrag zu P(29) über seinen ^{14}N -Gehalt berücksichtigt werden. Dies geschieht durch das Einbeziehen der gefundenen Intensität von P(28) in die Berechnung von

$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$. Daraus erhält man das korrigierte Anfangsgemisch, sowie das neue statistische Gemisch und den Umsatz des Isotopenaustausches.

In Abb. 54 (923 K) ist

$$P(28):P(29):P(30) = 6,07:2,41:1 ;$$

$$^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 3,30 ;$$

Im statistischen Gleichgewicht : 10,90:6,60:1;

Korrigiertes Anfangsgemisch: $x : 2,20:1$;

$$\frac{x+1,1}{2,1} = 3,30$$

$$x = 5,83;$$

$$P(28):P(29):P(30) = 5,83:2,20:1 ;$$

Nach Gleichung XIX in Kapitel 4.5. ergibt sich daraus ein Umsatz von 9,4%.

Die Ergebnisse der Berechnung des Isotopenaustausches sind in der Abb. 55 angegeben. Die Kurve A (923 K) und die beiden Punkte bei 783 K und 888 K stammen aus einer Meßreihe mit Zugaben vom Anfangsdruck $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Unterhalb von 783 K waren die Ergebnisse relativ unsicher und wurden deshalb nicht eingetragen. Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches nimmt offenbar mit steigender Temperatur zu. Dies läßt sich mit der zunehmenden Desorptionsgeschwindigkeit erklären, die auch für den mit steigender Temperatur langsameren Druckabfall bei den Adsorptionsmessungen (Abb. 52) verantwortlich ist.

Bei den Kurven B und C lagen höhere Anfangsdrucke von $1,3 \cdot 10^{-2}$ bzw. $14,2$ Pa vor. Bei etwa gleicher Folientemperatur macht sich der Isotopenaustausch mit steigendem Druck in Gegenwart der Stickstoff-Gasphase schwächer bemerkbar. Ein höherer Druck hat eine größere Verdünnung des desorbierenden Stickstoffgemisches zur Folge.

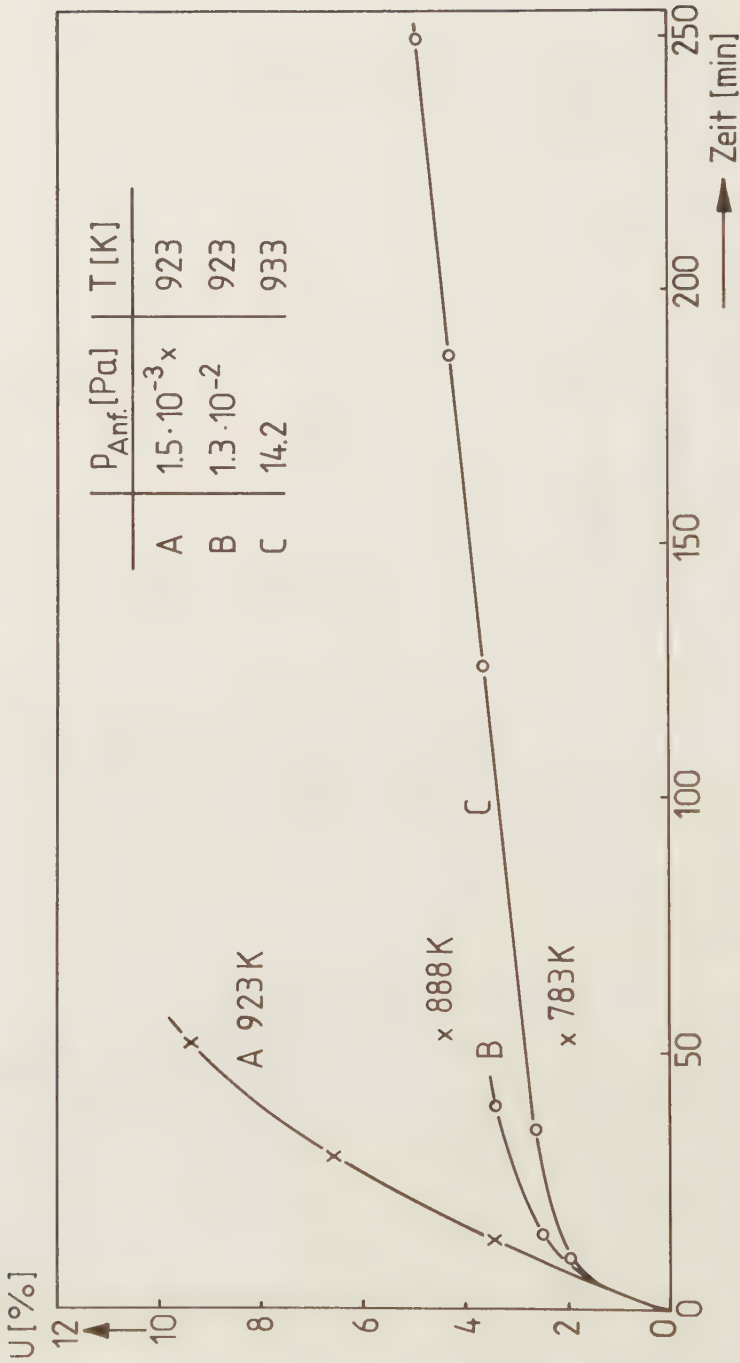


Abb. 55: Umsatz des Stickstoff-Isotopenaustausches U in Prozent vom statistischen Gleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen und Drucken in Gegenwart der Gasphase bei Messungen mit einer Eisenfolie.

7.3. Desorptionsmessungen

Der erste nach der Reduktion der Folie mit Wasserstoff (vgl. Kapitel 3.8.) durchgeführte Versuch bestand in der Adsorption von insgesamt $3,9 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff ($\theta \approx 0,04$). Die Zugaben erfolgten bei 553 K, 678 K, 728 K, 778 K, 828 K, 883 K und 923 K. Nach Abkühlen der Folie auf 553 K und Abpumpen der Gasphase auf $2,6 \cdot 10^{-5}$ Pa wurde ein Desorptionsexperiment durch sehr schnelles Heizen der Folie vorgenommen. Da nach den bei Eisenfilmen gemachten Erfahrungen eine sehr feste Adsorptionsbindung zwischen Eisen und Stickstoff existiert und deshalb nur eine relativ kleine Menge desorbierenden Stickstoffs zu erwarten war, fand die Desorption bei geschlossenen Ventilen VK1, VK2, VK6 statt, d.h. bei abgetrennten Pumpen. Der Druck stieg sehr schnell innerhalb einer Minute auf $7,4 \cdot 10^{-4}$ Pa und nahm anschließend sehr langsam wieder ab, was auf die Pumpwirkung des IM zurückzuführen ist. Aus dem Druckanstieg berechnet sich die Zahl desorbierter Stickstoffmoleküle zu $6,6 \cdot 10^{11}$ Molek./cm², was etwa 2% der ursprünglich adsorbierten Stickstoffmenge entspricht.

Die Zusammensetzung der Gasphase bei 933 K ist in Abb. 56 dargestellt. Der hohe Wasserstoffanteil stammt aus der Behandlung der Eisenfolie mit 550 Pa Wasserstoff bei 933 K während 6 h vor dem Versuch. Trotz intensiven Glühens der Folie ging der Wasserstoffpartialdruck nur sehr langsam zurück. Erst im Laufe der sich über 7 Tage erstreckenden Messungen an der Eisenfolie näherte sich die Wasserstoffintensität der Nachweisgrenze. Das Methan (P16) war entweder von Anfang an in der Folie vorhanden, oder ist durch Reduktion von CO₂ bzw. CO entstanden. Der Partialdruck des Methans verminderte sich bei späteren Messungen ebenfalls beträchtlich. Zur Intensität von P(28) tragen eingesetzter Stickstoff, a priori vorhandener Stickstoff, und eventuell auch Kohlenmonoxid bei, dessen Existenz jedoch nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Wenn überhaupt, dann ist Kohlenmonoxid wegen der niedrigen P(12)-Intensität, die hauptsächlich von Methan stammt, höchstens in Spuren vorhanden. Die Berechnung des Isotopenaustausches aus P(29) und P(30) ergibt einen Umsatz von 17,2% unter den Voraussetzung, daß es sich bei P(28), P(29) und P(30) nur um Stickstoff handelt. Eigentlich wären 100% zu erwarten, jedoch sind folgende Komplikationen schwer zu kalkulieren: Vor dem Experiment wurde die Apparatur nicht ausgeheizt, wie es bei Eisenfilmen üblich war. Deshalb kann restliches Anfangsgemisch die desorbierte Gasphase verdünnt haben. Außerdem erschwert die Existenz einer unbekannten, a priori vorhandenen Menge natürlichen Stickstoffs in der Eisenfolie quantitative Aussagen. Der Isotopenaustausch und somit die dissoziative Adsorption

des Stickstoffs ist jedenfalls qualitativ nachgewiesen.

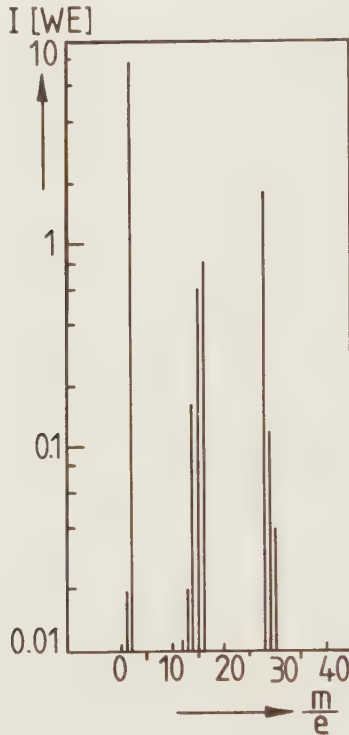


Abb. 56: Zusammensetzung der von einer Eisenfolie bei 933 K desorbierten Gasphase nach vorangegangener Adsorption von $3,9 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² angereichertem Stickstoff der Zusammensetzung P(28):P(29):P(30) = 3,20:2,20:1.

Um ein Bild vom Druckverlauf während der Desorption zu erhalten, wurde ein weiteres Experiment durch Aufheizen der Folie mit einer konstanten Geschwindigkeit von 91 K/min. ausgeführt. Die Konstanz der Geschwindigkeit konnte durch Nachregeln der Leistung des Glühenders von Hand eingehalten werden. Vor diesem Versuch befand sich ein Gemisch aus natürlichem und angereichertem Stickstoff der Zusammensetzung P(28):P(29):P(30)=2800:23,0:1 unter

einem Anfangsdruck von 16,9 Pa bei 363 K während 12 h über der Eisenfolie. Nach Abpumpen der Gasphase wurde in der von den Pumpen abgetrennten Meßzelle das in Abb. 57 gezeichnete Desorptionsspektrum erhalten. Es besteht aus einem kontinuierlichen Druckanstieg zu einem Maximum bei $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa und 900 K. Unter diesen Bedingungen besteht offenbar ein Gleichgewicht zwischen der Desorption und der Adsorption. Die geringfügige Abnahme des Drucks bei konstant gehaltener Temperatur (933 K) deutet wieder auf die Pumpwirkung des Ionisationsmanometers hin.

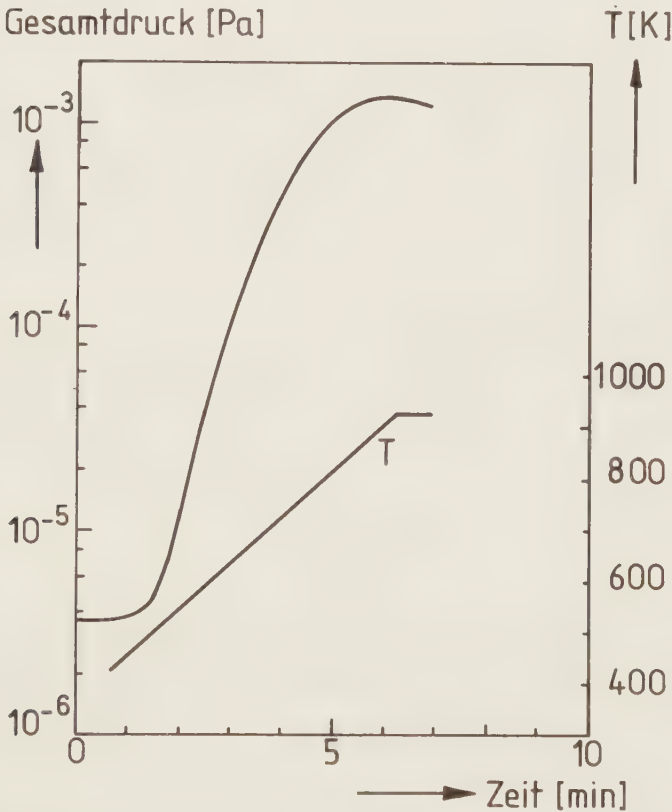


Abb. 57: Druckverlauf bei der Desorption von Stickstoff von einer Eisenfolie in die von den Pumpen abgetrennte Meßzelle bei einer Heizrate von 91 K/min.

Die Eigenschaft des Glühenders, Energie praktisch ohne Verzögerung auf die Eisenfolie zu übertragen, kann man für eine genauere Untersuchung der Desorption des Stickstoffs ausnützen. Aus den Ergebnissen der Adsorptions- und Isotopenaustauschmessungen folgte, daß die Desorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt und daß die bis zu einer Temperatur von 933 K innerhalb der Meßzeit von einigen Minuten desorbierende Menge Stickstoff nur ein geringer Bruchteil der adsorbierten Menge war. Aus einer schrittweisen Desorption durch aufeinanderfolgende sprunghafte Temperaturerhöhungen sollte man die Aktivierungsenergie der Desorption ermitteln können.

Diese Messung umfaßte die folgenden Schritte:

1. Adsorption von Stickstoff: Bei 333 K befand sich Stickstoff der Zusammensetzung $P(28):P(29):P(30)=2577:20,7:1$ vom Anfangsdruck 14,2 Pa während 250 min. über der Folie. Ein Belegungswert kann nicht berechnet werden, weil die Druckabnahme nicht gemessen werden konnte. Außerdem befand sich noch Stickstoff aus sämtlichen vorangegangenen Messungen auf der Eisenfolie. Der Belegungsgrad θ dürfte zwischen 0,05 und 0,1 gelegen haben.
2. Abpumpen der Gasphase.
3. Schließen der Ventile VK1 und VK2.
4. Schrittweise Erhöhung der Folientemperatur und Aufzeichnen des Druckverlaufes. Da die Haltezeit jeweils nur wenige Minuten beträgt, ist die Readsorption vernachlässigbar klein.

Nach Wedler /76/ ist die Desorptionsgeschwindigkeit gegeben durch

$$r_d = \delta(\theta) \cdot f'(\theta) \cdot e^{-E_d(\theta)/RT} ; \quad I$$

Die Abhängigkeit von r_d von der Belegung θ , ausgedrückt durch $f'(\theta)$, sowie vom Desorptionskoeffizienten $\delta(\theta)$ wird vernachlässigt, weil bei diesem Versuch die Belegung nur geringfügig abnimmt. Nach Zusammenfassen dieser beiden Faktoren zu A erhält man

$$r_d = A \cdot e^{-E_d/RT} ; \quad II$$

Als Maß für die Desorptionsgeschwindigkeit gilt der Druckanstieg dp/dt bei konstanter Temperatur im Volumen der von den Pumpen abgetrennten Meßzelle.

$$\frac{dp}{dt} = A \cdot e^{-E_d/RT} ; \quad III$$

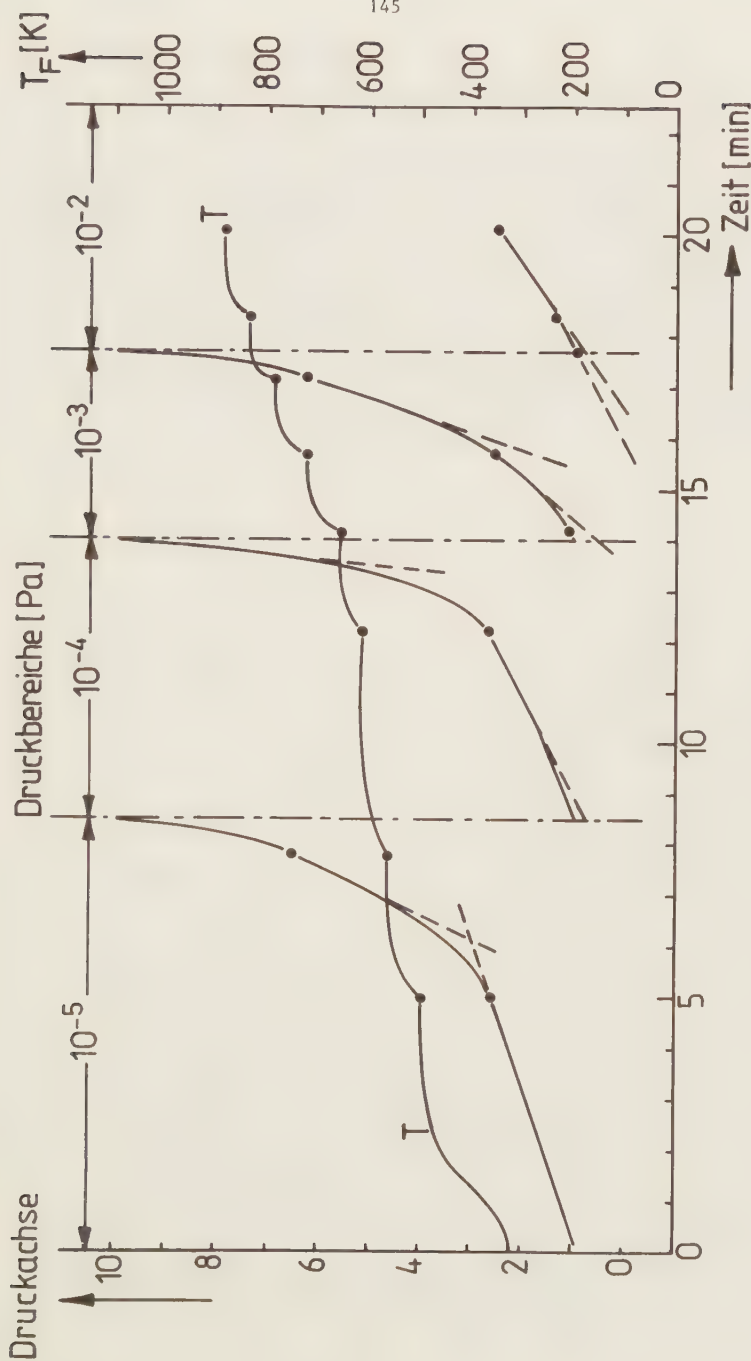


Abb. 58:

Druck- und Temperaturverlauf bei der fraktionierten Desorption von Stickstoff von einer Eisenfolie

Aus der Auftragung von $\ln \frac{dp}{dt}$ über $\frac{1}{T}$ mit p [Pa], t [sec] und T [K] sollte man die Aktivierungsenergie E_d der Desorption erhalten.

Der Temperatur- und der Druckverlauf bei dieser fraktionierten Desorption sind in Abb. 58 dargestellt. Der Druck ist ausnahmsweise linear aufgetragen, weil bei einer logarithmischen Achse die Druckänderungen nicht zu erkennen wären. Die Steigung der gestrichelten Geraden wurde als Maß für die Desorptionsgeschwindigkeit in der Arrhenius-Auftragung herangezogen. Diese ist in Abb. 59 dargestellt. Für die Aktivierungsenergie der Desorption des Stickstoffs ergibt sich ein Wert von 76 kJ/mol. Er gilt offenbar für den gesamten Temperaturbereich zwischen 500 K und 900 K, da die Punkte in Abb. 59 nicht wesentlich von der Geraden abweichen.

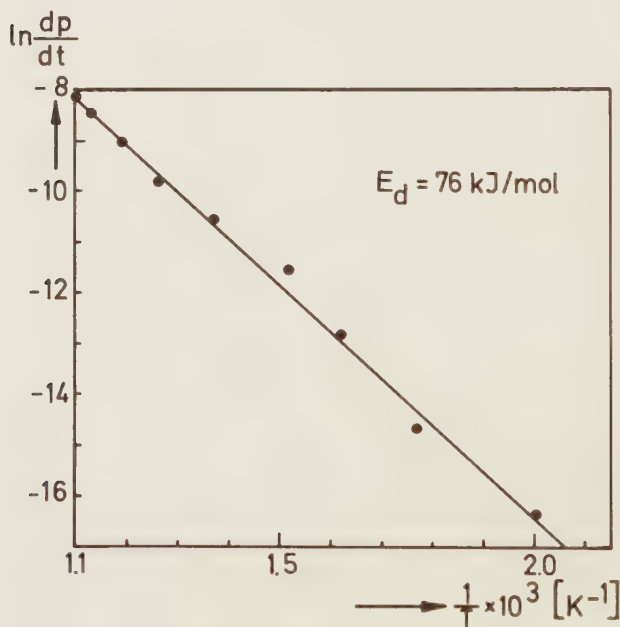


Abb. 59: Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_d bei der Desorption des Stickstoffs von einer Eisenfolie.

7.4. Diskussion der Ergebnisse

Der bei Adsorptionsmessungen in einem abgeschlossenen Volumen festgestellte Druckverlauf ist immer die Wirkung der gleichzeitig ablaufenden Adsorption und Desorption. Das Verhältnis der Adsorptions- zur Desorptionsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und der Belegung ab. Die Desorptionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur und Belegung zu. Auf diesen Effekt ist die langsamer verlaufende Druckabnahme oberhalb von 678 K in Abb. 52 zurückzuführen. Nach Feststellungen von Ertl /47/ nimmt die reine Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit auf Fe(100) zwischen 553 K und 783 K immer noch zu, die sich nach längerer Zeit schließlich einstellende Belegung nimmt wegen der Desorption jedoch ab. Ertl findet eine maximale Belegung im Bereich zwischen 593 K und 693 K. In der eigenen Arbeit liegt die stärkste Druckabnahme (vgl. Abb. 51, 52) zwischen 573 K und 728 K, mit einem maximalen Wert in der Nähe von 678 K, was mit den Ergebnissen auf Einkristallen gut übereinstimmt. Mit der bei steigender Temperatur zunehmenden Desorptionsgeschwindigkeit läßt sich der dann schneller erscheinende Isotopenaustausch zwanglos erklären.

Der Desorptionsverlauf in Abb. 57 weist eine starke Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Stickstoffs bei Einkristallen auf. Ertl berichtet von einem kontinuierlichen Anstieg der Stickstoff-Desorption oberhalb von 750 K. Dieser Versuch wurde in einer Metallapparatur durchgeführt. Der Autor weist darauf hin, daß oberhalb von 670 K Diffusionsprozesse im Volumen des Eisens und die zunehmende Desorption für das Verhalten des Systems Eisen/Stickstoff wichtig werden. Nach Löffler und Schmidt /77/ sollte das Diffusionsgleichgewicht von Stickstoff in einem Eisendraht bei 1000 K nach einigen Sekunden erreicht sein. Die Aufnahme von Stickstoffatomen in das Gitter des Eisens, also eine sich der Adsorption und Dissoziation des Stickstoffs anschließende Reaktion, wurde bereits von Grabke /38/ ausführlich studiert. Nach Fromm /78/ beträgt die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Stickstoff in Eisen 75 kJ/mol. Wenn bei dem Desorptionsexperiment in Abb. 59 eine Aktivierungsenergie für die Desorption von 76 kJ/mol. gefunden wurde, so legt das den Gedanken an eine diffusionsbestimmte Desorption nahe. Weder die Desorption des Stickstoffmoleküls noch die Rekombination zweier adsorbierter Stickstoffatome, sondern die Diffusion gelösten Stickstoffs an die Oberfläche ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Aufgrund der niedrigen Bedeckungsgrade von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ und eines nachgewiesenen Isotopenaustausches muß es eine Diffusion von Stickstoffatomen auf bzw. unter der Oberfläche geben. Nach Pogdurski, Davis und Smith /in 38/ ist die Stickstoff-Desorption von Eisen zwischen 673 K und 823 K, nach Grieveson und

Turkdogan /in 79/ auch zwischen 1023 K und 1723 K durch Diffusion bestimmt. Das eigene Ergebnis erweitert diese Temperaturbereiche, weil die gefundene Aktivierungsenergie für eine diffusionsbestimmte Desorption bereits ab 500 K spricht. Im Zusammenhang mit der Struktur der Eisen/Stickstoff-Schicht sei die mögliche Existenz von Eisennitriden erwähnt, die bereits von Emmett und Brunauer /71/ zur Diskussion gestellt wurde. Auf Fe(100)- und Fe(111)-Einkristalloberflächen wies Ertl /47/ Strukturen nach, deren Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und Zersetzung auf Eisennitride schließen lassen. Ertl findet jedoch für die Aktivierungsenergie der Stickstoffdesorption bei Fe(100) 243 kJ/mol. und bei Fe(111) 214 kJ/mol., also etwa den dreifachen Betrag von 76 kJ/mol., der in der eigenen Arbeit mit einer polykristallinen Eisenfolie erhalten wurde.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung des Verhaltens von Stickstoff an Eisenfilmen, die bei Raumtemperatur bis zu Schichtdicken zwischen 10 und 12 nm aufgedampft worden waren, erfolgte in einer Ultrahochvakuum-Apparatur aus Duranglas durch volumetrische und massenspektrometrische Messungen. Die Adsorption des Stickstoffs zwischen 273 K und 393 K ist ein relativ langsam verlaufender Prozess. Z.B. nahm der Druck bei 273 K von $1,2 \cdot 10^{-3}$ Pa nach 36 min nur auf 29% dieses Wertes ab. Die Adsorption verläuft nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Präadsorbierter Wasserstoff verzögert die Adsorption, präadsorbiertes Natrium beschleunigt sie (Tabelle 9). Im letzteren Falle ist jedoch ebenfalls Wasserstoff zugegen, da Natrium mit Duranglas unter Wasserstoffbildung reagiert.

Der Haftkoeffizient liegt je nach Stickstoffbelegung und Temperatur zwischen $0,52 \cdot 10^{-8}$ und $3,6 \cdot 10^{-7}$ (Tabelle 2). Die niedrige Haftwahrscheinlichkeit drückt sich auch in den bei Langzeit-Adsorptionsmessungen erzielten Belegungen aus. Ein typisches Beispiel sind $3,2 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² bei 353 K nach 12 Stunden (Tabelle 3).

Aus Temperatursprungversuchen (Abb. 23) ergab sich eine Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption von 5,7 kJ/mol bei einer Belegung von $1,36 \cdot 10^{12}$ Molek./cm², und von 8,6 kJ/mol bei $1,19 \cdot 10^{13}$ Molek./cm². Es liegt also eine aktivierte Adsorption vor, die mit steigender Temperatur schneller wird. Die Belegungswerte wurden unter Berücksichtigung des bei den gegebenen Drucken auftretenden thermomolekularen Druckeffekts berechnet.

Der Stickstoffisotopenaustausch mit einem Anfangsgemisch, dessen Isotope ¹⁴N und ¹⁵N nicht statistisch auf die Moleküle ²⁸N₂, ²⁹N₂ und ³⁰N₂ verteilt sind, ließ sich auf reinem Eisen in Gegenwart der Gasphase nicht nachweisen. Er ergab nur bei oxidierten und anschließend reduzierten Filmen in Gegenwart der Gasphase erst oberhalb von 653 K nach mehreren Stunden einen Umsatz von rund 2% des statistisch möglichen. Der Umsatz wurde aus dem Verhältnis P(29)/P(30) der Stickstoffmoleküle der Molekulargewichte 29 und 30 berechnet (Kapitel 4.5.).

Bei niedrigeren Temperaturen war die Reaktion zu langsam, höhere Temperaturen als ca. 680 K ließ die mit dem Eisenfilm belegte Meßzelle aus Duranglas nicht zu.

Die thermische Desorption unter Abpumpen der Gasphase zeigte, daß zwischen Eisen und Stickstoff eine sehr feste Bindung existieren muß. Die Desorption des Stickstoffs ist erst ab 650 K zu beobachten (Abbildung 27). Durch Oxidation des Films löste sich Stickstoff aus der Adsorptionsbindung zum Eisen und war dann bereits ab 420 K im Desorptionsspektrum nachzuweisen (Abbildung 28).

Die isotherme Desorption von Stickstoff nach Abpumpen der Gasphase führte bei 373 K nach 30 min zu einem Druckanstieg von $5 \cdot 10^{-7}$ Pa auf $1,3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Sämtliche Desorptionsmessungen ergaben für den desorbierten Stickstoff eine vollständige statistische Verteilung der Isotope ^{14}N und ^{15}N auf die Moleküle $^{28}\text{N}_2$, $^{29}\text{N}_2$, und $^{30}\text{N}_2$. Es liegt also unter den gegebenen Bedingungen eine dissoziative Adsorption von Stickstoff auf Eisen vor. Für die Entstehung des atomar adsorbierten Stickstoffs wurde ein molekular gebundener Precursorzustand angenommen.

Für die Aufklärung des Mechanismus der Ammoniaksynthese ist die Wirkung von Alkalimetall und Wasserstoff auf das Adsorptionsverhalten des Stickstoffs von Interesse. Deshalb wurde eine Reihe weiterer, orientierender Messungen durchgeführt:

Die mittels einer Elektrolyse von Duranglas hergestellten Natriumfilme wiesen im Vergleich zu Eisenfilmen bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen eine um mindestens 2 Größenordnungen niedrigere Zahl freier, für die Stickstoffadsorption geeigneter Adsorptionplätze vor. Auf ihnen wurde Stickstoff zum Teil auch schon bei 77 K dissoziativ adsorbiert, was aus dem Desorptionsspektrum (Abbildung 40) durch das Verhältnis von $P(29)/P(30)$ gefolgert wurde. Kontrollmessungen ergaben, daß sich in der Meßzelle ohne Film kein Isotopenaustausch abspielte.

Aus der Änderung des Oberflächenpotentials beim Aufdampfen von Natrium auf Eisen und dem bei der Elektrolyse gemessenen Natriumionenstrom wurde auf eine Inselstruktur des Natriums auf dem Eisen geschlossen. Die Adsorption von Stickstoff verlief auf einem Eisen/Natrium-Film schneller als auf reinen Eisenfilmen. Im Temperaturbereich zwischen 293 K und 382 K fand in Gegenwart der Gasphase von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Pa kein meßbarer Isotopenaustausch statt. Bei der Desorption war Stickstoff wie bei Eisenfilmen erst ab 650 K zu beobachten (Abbildung 46). Daraus folgte, daß Stickstoff am Eisen ad-

sorbiert war, und nicht am Natrium.

Die Adsorption von Stickstoff auf Eisenfilmen mit präadsorbiertem Wasserstoff verlief langsamer als bei reinem Eisen, unabhängig davon, ob zusätzlich Natrium vorhanden war oder nicht (Tabelle 9). Wasserstoff blockiert also die Adsorptionsplätze des Stickstoffs. Zwischen 273 K und 527 K wurde in Gegenwart der Gasphase kein Isotopenaustausch gemessen. Bei der thermischen Desorption trat Stickstoff wie bei reinen Eisenfilmen erst ab ca. 640 K meßbar in Erscheinung.

Die Adsorption von Stickstoff auf einem Eisenfilm mit präadsorbiertem Natrium und Wasserstoff verlief langsamer als bei reinem Eisen (Tabelle 9). Zwischen 273 K und 378 K wurde in Gegenwart der Gasphase bei Drucken im 10^{-4} Pa-Bereich kein Isotopenaustausch gemessen, weil diese Temperaturen hierfür zu niedrig lagen. Bei der thermischen Desorption wurde nach Adsorption von $6 \cdot 10^{13}$ Molek./cm² Stickstoff dieser wie bei reinen Eisenfilmen erst ab ca. 650 K in der Gasphase gefunden.

Bei der thermischen Desorption fanden sich Massen, die auf N-H-Addukte wie NH, NH₂, und N₂H hinweisen, sofern neben Stickstoff auch Wasserstoff zugegen war.

Die Adsorption von Stickstoff an einer Eisenfolie fand zwischen 358 K und 923 K bei Anfangsdrucken von ca. $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa statt. Das Heizen der Folie erfolgte mittels eines Glühsenders. Aus der Temperaturabhängigkeit der Anfangssteigung des Adsorptionsverlaufes (Abbildung 53) ergab sich eine mittlere Aktivierungsenergie für die Adsorption von 8,7 kJ/mol bei einem Belegungsgrad θ von ca. 0,003 in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Eisenfilmen.

Die Messung des Isotopenaustausches ergab zwischen 783 K und 933 K eine mit steigender Temperatur bei konstantem Druck schneller und bei Drucken zwischen $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa und 14,2 Pa mit steigendem Druck bei etwa konstanter Temperatur scheinbar langsamer ablaufende Austauschreaktion. Die Erklärung liegt einerseits in der mit steigender Temperatur zunehmenden Desorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs, andererseits in der zunehmenden Verdün-

nung des desorbierenden, statistisch verteilten Stickstoffs durch die noch nicht adsorbierte Gasphase bei zunehmendem Druck.

Die Desorption von der Folie bei einer konstanten Heizrate von 91 K/min ergab einen kontinuierlichen Anstieg des Partialdrucks des Stickstoffs in der von den Pumpen abgetrennten Meßzelle bis zu einem Maximum bei 900 K, das durch ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption erklärt wurde (Abbildung 57).

Durch stufenweises Heizen der Folie wurde eine fraktionierte Desorption ausgeführt. Die Arrhenius-Auftragung des Druckanstiegs bei konstanter Temperatur führte auf einen Wert von 76 kJ/mol für die Aktivierungsenergie der Desorption des Stickstoffs von der Eisenfolie im Temperaturbereich zwischen 500 K und 900 K. Da die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Stickstoffatomen im Eisengitter 75 kJ/mol beträgt, wurde geschlossen, daß die Desorption diffusionsbestimmt ist.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Nach Angaben der Fa. Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Mainz.
- /2/ D.F. Klemperer, J. Mackenzie; J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 1166.
- /3/ F.C. Tompkins, R.V. Culver; Adv. in Catal. Vol. XI, Academic Press New York 1959, S. 68.
- /4/ G. Wedler; Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 23.
- /5/ F.C. Tompkins, J. Pritchard; Trans. Far. Soc. 56 (1960) 540.
- /6/ M. Ritter; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- /7/ G. Steidl; Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- /8/ CRC Handbook of Physics and Chemistry (The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio) 57th Ed., p. E-81.
- /9/ F. Kohlrausch; Praktische Physik Bd. 2, Teubner Verlag, Stuttgart 1968, S. 614.
- /10/ U. v. Zahn; Z. Physik, 168 (1962) 129.
- /11/ U. v. Zahn, W. Paul, H.P. Reinhard; Z. Physik, 152 (1958) 143.
- /12/ M. Knudsen; Ann. Physik, 31 (1910) 205; 32 (1910) 890; 33 (1910) 1435.
- /13/ A. Roth; Vacuum Technology, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-New York-Oxford, 1976, S. 52.
- /14/ Leybold-Heraeus GmbH u. Co., 5 Köln-Bayental, Gebrauchsanweisung für Ionisations-Vakuummeter IM41, GA 658, 2. Auflage.
- /15/ D.O. Hayward, N. Taylor; J. Sci.Instrum. 44 (1967) 327.
- /16/ Ableitung nach Dipl.-Phys. A. Mörtel.
- /17/ Nuklidkarte, 3. Auflage 1968. Herausgeber: Der Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, Bonn.
- /18/ Persönliche Mitteilung.
- /19/ G. Schulz, H. Schaefer; Z. Phys. Chemie, NF 64 (1969) 333.
- /20/ D. Borgmann; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- /21/ K.-P. Geuß; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
- /22/ H. Gentsch; Z. Phys. Chemie, NF 24 (1960) 55.
- /23/ U. Richter; Dissertation, T.H. Hannover 1963.
- /24/ V. Ponec, Z. Knor ; J. Catal. 10 (1968) 73.
- /25/ P.H. Emmett, S. Brunauer; J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 1738; 56 (1934) 35.
- /26/ K.G. Colb; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1977.
- /27/ J.J.F. Scholten, P. Zwietering; Trans. Far. Soc. 53 (1957) 1363.
- /28/ J.J.F. Scholten, P. Zwietering, J.A. Konvalinka, J.H. de Boer; Trans. Far. Soc. 55 (1959) 2166.
- /29/ E. Fromm; Proc. 7th Intern. Vac. Congr. a. 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977) S. 889.

- /30/ J.T. Kummer, P.H. Emmett; J. Chem. Phys. 19 (1951) 289.
- /31/ H.S. Taylor, G.G. Joris; J. Chem. Phys. 7 (1939) 893.
- /32/ Y. Morikawa, A. Ozaki; J. Catal. 12 (1968) 145.
- /33/ Y. Morikawa, A. Ozaki; J. Catal. 23 (1971) 97.
- /34/ N. Takezawa, J. Toyoshima; J. Catal. 19, (1970) 271.
- /35/ G. Schulz-Ekloff; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chemie, 75 (1971) 110.
- /36/ G.K. Boreskov et al., Kinetika i Kataliz 16 (1975) 1218.
- /37/ E. Greenhalgh, N. Slack, B.M.W. Trapnell, Trans. Far. Soc. 52, (1956) 865.
- /38/ H.J. Grabke, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chemie 72 (1968) 541.
- /39/ K. Kishi, M.W. Roberts; Surf. Sci. 62 (1977) 252.
- /40/ W. Karpinski, W. Palczewska; Bull. Acad. Pol. Sci. XXII No. 2, 1974, S. 159.
- /41/ G. Wedler, D. Borgmann, K.-P. Geuss; Surf. Sci. 47 (1975) 592.
- /42/ O. Beek; Adv. Catal. 2 (1950) 151.
- /43/ J. Bagg, F.C. Tompkins; Trans. Far. Soc. 51 (1955) 1071.
- /44/ D. Brennan, F.H. Hayes; Phil.Trans. Roy. Soc., A 258 (1965) 347.
- /45/ J. Hensel; Dissertation, Freie Universität Berlin, 1968.
- /46/ E. Fromm, O. Mayer, W.J. Nickerson; Vak.-Techn. 25 (1976) 163.
- /47/ G. Ertl, F. Bozso, M. Grunze, M. Weiss; J. Catal. 49 (1977) 18.
- /48/ H.S. Taylor; Disc. Far. Soc. 8 (1950) 9.
- /49/ J.P. McGeer, H.S. Taylor; J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 2743.
- /50/ A. Ozaki, S.H. Taylor, M. Boudart; Proc. Roy. Soc. A 258 (1960) 47.
- /51/ N. Takezawa, P.H. Emmett; J. Catal. 11 (1968) 131.
- /52/ K. Tamaru; Trans. Far. Soc. 59 (1963) 979.
- /53/ R. Brill; Ber. Bunsen-Ges. f. Physik. Chemie 75 (1971) 455.
- /54/ W.A. Schmidt; Angew. Chemie 80 (1968) 151.
- /55/ H. Scholze; Glas, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977 2. Auflage, S. 250.
- /56/ Holland; The Properties of Glas Surfaces, Chapman a. Hall, London 1966, S. 541.
- /57/ H. Simon, R. Suhrmann; Der lichtelektrische Effekt, Springer-Verlag 1958, S. 248.
- /58/ Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, System Nr. 21 Natrium, Ergänzungsband 2, Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 557.
- /59/ Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Auflage, System Nr. 21 Natrium, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1927, S. 146.
- /60/ Siehe /58/ S. 618.

- /61/ Siehe /58/ S. 610.
- /62/ Landolt-Börnstein II. Band, 2. Teil, 6. Auflage 1960, S. 3ff.
- /63/ K. Aika, H. Hori, A. Ozaki; J. Catal. 27 (1972) 424.
- /64/ Siehe /58/ S. 612, S. 617; sowie /59/ S. 144.
- /65/ F. Bozso, G. Ertl, M. Weiss; Surf. Science 1 (1978) 241.
- /66/ Siehe /8/ S. F-219.
- /67/ G. Wedler, H. Papp, G. Schroll; J. Catal. 38 (1975) 153.
- /68/ G. Wedler, K.G. Colb, W. Heinrich, G. McElhiney; Applic. Strrf. Science, 2 (1978) 85.
- /69/ Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1972, Kohlenstoff, Teil C2, S. 194.
- /70/ H. Papp; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1972.
- /71/ S. Brunauer, P.H. Emmett; J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940) 1732.
- /72/ R. Brill, J. Kurzydum; Coll. Internat. Centre Nat. Rech. Sci. No. 187 (1970) 99.
- /73/ R. Brill, Ber. Bunsen-Ges. Physikal. Chemie 75 (1971) 455.
- /74/ Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, 59, Eisen A II, 8. Auflage, Berlin 1934 bis 1939, Verlag Chemie GmbH, S. 1811.
- /75/ Surface and Defect Properties of Solids, Vol. 5; The Chemical Society, Burlington House, London, W1V, OBN, 1976, S. 179.
- /76/ G. Wedler; Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 26.
- /77/ D.G. Löffler, L.D. Schmidt; J. Catal. 44 (1976) 244.
- /78/ E. Fromm, O. Mayer, W. Nickerson; Surf. Sci. 57 (1976) 775.
- /79/ E. Fromm, E. Gebhardt; Gase und Kohlenstoff in Metallen; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976, S. 581.
- /80/ P. Zwietering, J.J. Roukens; Trans. Far. Soc. 50 (1954) 178.
- /81/ D.F. Klemperer, J.C. Snaith; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 75 (1971) 1078.
- /82/ H. Kölbel, S. Sridhar, H. Hammer; Z.f. Physikal. Chem. NF, 76 (1971) 225.

L e b e n s l a u f

Name: Gerhard Steidl

geb.: 29.5.1946 in Schömitz / Krs. Karlsbad / CSR

Schulbildung: 1952 - 1956 Volksschule in Nürnberg.
1956 - 1963 Dürer-Oberrealschule in Nürnberg.

Berufsbildung: 1963 - 1966 Lehrzeit mit Ausbildung zum Chemie-
laboranten bei Fa. Steatit-Magnesia AG
in Lauf b. Nbg. (jetzt Fa. Rosenthal).

Studium: 1966 - 1970 Technische Chemie am Ohm-Polytechnikum
in Nürnberg.
Graduierung zum Ingenieur (grad.).
1970 - 1976 Chemie in Erlangen bis zur
Diplomhauptprüfung.
1976 - 1978 Promotion am Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie in Erlangen
bei Herrn Prof. Dr. G. Wedler.
1976 - 1978 Beschäftigung als wissenschaftlicher
Mitarbeiter am Institut für Technische
Chemie I in Erlangen bei
Herrn Prof. Dr. H. Hofmann.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990